

WO 2005/013400 A2

## (12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization International Bureau



(43) International Publication Date  
10 February 2005 (10.02.2005)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 2005/013400 A2

(51) International Patent Classification?: H01M 8/02, 8/10

(74) Agents: MIYOSHI, Hidekazu et al.; Toranomon Daiichi Building, 9th Floor, 2-3, Toranomon 1-chome, Minato-ku, Tokyo, 1050001 (JP).

(21) International Application Number:

PCT/JP2004/011021

(22) International Filing Date: 27 July 2004 (27.07.2004)

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

2003-283974	31 July 2003 (31.07.2003)	JP
2003-283975	31 July 2003 (31.07.2003)	JP

(71) Applicant (for all designated States except US): NISSAN MOTOR CO., LTD. [JP/JP]; 2, Takara-cho, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa, 2210023 (JP).

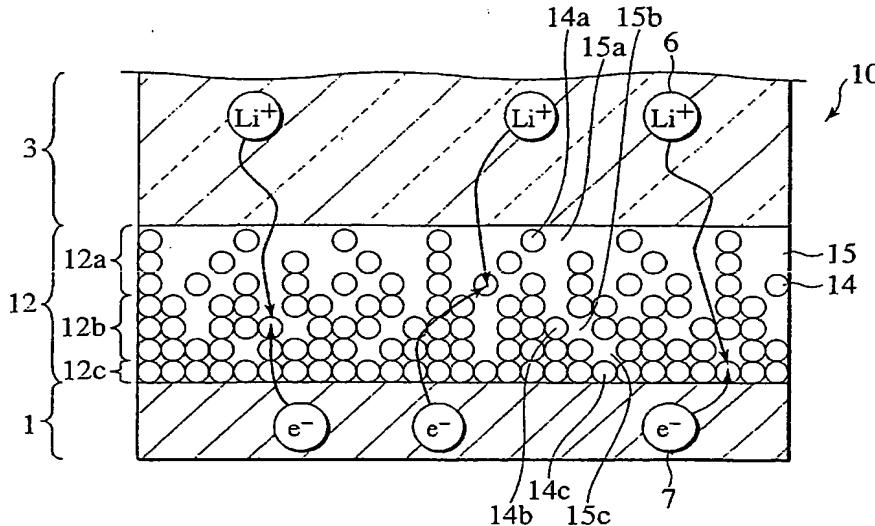
(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL; PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): NAGAYAMA, Mori [JP/JP]. SAITO, Takamitsu [JP/JP]. SHIMAMURA, Osamu [JP/JP].

*[Continued on next page]*

(54) Title: SECONDARY CELL ELECTRODE AND FABRICATION METHOD, AND SECONDARY CELL, COMPLEX CELL, AND VEHICLE



(57) Abstract: In a nonaqueous electrolyte cell-oriented electrode (10), an electrode active material layer (12) formed on a collector (1) has a density gradient developed with a gradient of a varied concentration of a solid along a thickness from a surface of the electrode active material layer (12) toward the collector (1). and in a gel electrolyte cell-oriented electrode (30), an electrode active material layer (32) formed on a collector (1) has a density gradient developed with (a) gradient(s) of (a) varied concentration(s) of one or both of an electrolyte salt and a film forming material along a thickness from a surface of the electrode active material layer (32) toward the collector (1).

## DESCRIPTION

### SECONDARY CELL ELECTRODE AND FABRICATION METHOD, AND SECONDARY CELL, COMPLEX CELL, AND VEHICLE

5

#### Technical Field

The present invention relates to a secondary cell electrode, and particularly, to a nonaqueous electrolyte electrode and a gel electrolyte electrode, and further to a fabrication method of the same, as well as to a secondary cell employing the 10 secondary cell electrode, a complex cell employing the secondary cell, and a vehicle employing the secondary cell or the complex cell.

#### Background Art

Recent years have observed, on the background with a rising trend for 15 environmental protection, demands for a promoted introduction of an electric vehicle (EV), a hybrid vehicle (HEV), and a fuel cell powered vehicle (FCV), as well as developments of cells for their drive motors.

For objectives needing high output and high energy density such as for driving a motor of EV, HEV, or FCV, it practically is difficult to cope with a big-scale 20 simplex cell, and a typical measure is the use of a complex cell composed of a plurality of serially connected cells. For use to such a complex cell, Japanese Patent Application Laid-Open Publication No. 2003-151526 has proposed a thin laminate cell.

#### 25 Disclosure of the Invention

This laminate cell has a positive or negative polarized electrode formed with an electrode active material spread over a collector or foil, by using a coater or the like, thus having a three-dimensionally uniform concentration of solid material or electrolyte ingredients.

30 As will be discussed later, such a laminate cell suffers an unfavorable

**Brief Description of the Drawings**

FIG. 1 is a section of an electrode of a typical nonaqueous electrolyte secondary cell.

5 FIG. 2 is a section of an electrode of a nonaqueous electrolyte secondary cell according to a first embodiment of the invention.

FIG. 3 is a section of an electrode of a nonaqueous electrolyte secondary cell according to a modification of the first embodiment.

10 FIG. 4 is a section of an electrode of a gel electrolyte secondary cell according to a second embodiment of the invention.

FIG. 5 is a section of an electrode of a gel electrolyte secondary cell according to a modification of the second embodiment.

FIG. 6 is a block diagram of a secondary cell fabricator.

FIG. 7 is a flowchart of control of the cell fabricator.

FIG. 8 is a plan of a secondary cell electrode.

15 FIG. 9 is a perspective view of a secondary cell.

FIG. 10A is a plan view of a complex cell employing the secondary cell.

FIG. 10B is a cross sectional view taken along line B-B of FIG. 10A.

FIG. 10C is a cross sectional view taken along line C-C of FIG. 10A.

FIG. 11 is a perspective view of a battery block employing the complex cell.

20 FIG. 12 is a side view of a vehicle employing the battery block.

**Best Mode For Carrying Out the Invention**

There will be detailed below preferred embodiments of the invention, as the best modes, with reference to the accompanying drawings. Like elements or 25 members are designated by like reference characters.

The description is made by four Parts:

Part-1 Introduction to Embodiments

Part-2 Details of Embodiments

Part-3 Specific Examples

30 Part-4 Supplements

For instance, in a discharge process of the secondary cell SC, Li ions 6 in electrolyte 5 of the electrode active material layer 2 are absorbed into particles of electrode active material 4, rapidly.

Resultant reduction in concentration of Li ion 6 in the electrolyte 5 of electrode active material layer 2 is to be covered by diffusion of Li ions 6 from the electrolyte layer 3.

Like this, in accordance with a varying concentration of Li ion in the electrode active material layer 2, Li ions 6 are diffused out of or back into the electrolyte layer 3. Concurrently, electrons 7 of collector 1 are conducted via an electrochemically conductive material, for promotion of the electrode reaction.

The diffusion of Li ions 6 is slow relative to the conduction of electrons 7. At a high rate of charge or discharge, Li ions 6 tend to be exhausted, with an increased tendency, as they move into depths, where the ion mobility due to diffusion is reduced.

On the other hand, the conductivity by Li ion 6 increases with an increasing concentration of Li ion 6, but decreases with an excessively increased Li ion concentration that accompanies an increase in viscosity of the electrolyte 5, which restricts the diffusion of Li ion 6.

Again, at a high rate of charge or discharge, Li ions 6 tend to be exhausted, with an increased tendency, as they move into depths, where the ion mobility due to diffusion is reduced.

In the electrode SC which has a three dimensionally homogeneous electrode active material layer 2, at a high rate charge or discharge, the diffusion of Li ion 6 in this layer 2 fails to catch up a variation of Li ion concentration in a thickness or depth zone vicinal to or near the bottom where the upside of collector 1 extends, resulting in an occurrence of an over-voltage, thus failing to provide a sufficient charge or discharge capacity, as a problem.

As an effective solution to such an issue, the present inventors have devised providing a secondary cell electrode with an electrode active material layer having a continuously or stepwise changed gradient of ingredient concentration not

such as electrode active material, electrically conductive material, and binder, and has a reduced contact resistance to the collector 1, allowing an increased mobility of electron 7.

As a result, Li ions 6 have an increased tendency to diffuse into the third zone 12c, and electrons 7 have an increased tendency to move from the collector 1, allowing for the electrode 10 to withstand a high rate charge or discharge.

It is noted that the concentration of solid active material 15 may preferably be changed continuously or stepwise, along the depth of electrode active material layer 12 or even in respective depth zone or zones 12a, 12b, 12c. At any depth, the concentration of solid material may well exclude two dimensional gradients thereof.

Fig. 3 shows, in schematic section, an electrode of a nonaqueous electrolyte secondary cell 20 according to a modification of the first embodiment.

This cell 20 is different from the first embodiment 10 in that an electrode active material layer 22 has its first, second, and third depth zones 22a, 22b, 22c layered as coats and laminated together, with continuously extending external boundaries 8, 8 against an electrolyte layer 3 and a collector 1, and likewise extending inter-layer boundaries 9, 9.

In the first depth zone 22a near a top surface of electrode active material layer 22, the concentration of solid active material 24a in electrolyte 25a is relatively small.

In the second depth zone 22b beneath the first depth zone 22a, the concentration of solid active material 24b in electrolyte 25b is medium.

In the third depth zone 22c beneath the second depth zone 22b and near the collector 1, the concentration of solid active material 24c in electrolyte 25c is relatively large.

The layered depth zones 22a, 22b, 22c may have their concentrations of solid material 25 in electrolyte 25 prepared homogeneous within associated coats (22a, 22b, 22c).

According to the first embodiment, the electrode active material layer may preferably be provided by laminating a plurality of thin-film layers having different

the electrode active material layer toward the collector.

Fig. 4 shows, in schematic section, an electrode of a gel electrolyte secondary cell 30 according to the second embodiment.

In the secondary cell 30, a single sheet of electric charge collector 1 has an active material layer 32 spread thereon to form the electrode, which in turn has a film-shaped electrolyte layer 3 formed thereon.

Over an area of the electrode, the active material layer 32 is spread as an electrode-defining system of three dimensionally uniformly distributed particles of solid active material 34, with a non-“three-dimensionally-uniformly” prepared liquid body of electrolyte 35 filling even gaps in between.

The electrolyte 35 has a commensurately changed ingredient-concentration providing a density gradient of the active material layer 32, as follows:

A first depth zone 32a, located near a top surface of electrode active material layer 32, has a relatively small concentration with respect to an electrolyte salt in an electrolyte 34a filled between particles of solid active material 35a.

A second depth zone 32b, located beneath the first depth zone 32a, has a medium concentration with respect to the above-noted electrolyte salt in an electrolyte 34b filled between particles of solid active material 35b.

A third depth zone 32c, located beneath the second depth zone 32b and near the bottom of electrode active material layer 32 where a top surface of collector 1 extends, has a relatively large concentration with respect to the electrolyte salt in an electrolyte 34c filled between particles of solid active material 35c.

As a result, Li ions 6 have an increased tendency to be concentrated in the third zone 32c, and kept from being exhausted even at a high rate charge or discharge.

Further, along an electrical potential gradient due to a gradient of concentration of electrolyte salt, Li ions 6 as well as electrons 7 are accelerated, and have an increased tendency to diffuse from the electrolyte layer 3.

On the contrary, the concentration of electrolyte salt may be decreased along the depth from a top surface of the electrode active material layer 32 toward the

electrolyte 44c filled between particles of solid active material 45c.

The layered depth zones 42a, 42b, 42c may have their concentrations of electrolyte salt in electrolyte 44 prepared homogeneous within associated coats (42a, 42b, 42c).

5 According to the second embodiment, as the secondary cell electrode comprises a gel electrolyte cell-oriented electrode, its fabrication method may preferably comprise: (a) changing a quantity of an electrolyte salt to be added to compose an electrode active material layer, thereby preparing a plurality of kinds of electrode slurry having different densities due to different concentrations of the  
10 electrolyte salt; and (b) coating a collector with a sequence of the plurality of kinds of electrode slurry, thereby laminating a plurality of thin-film layers different in density, as well as in a concentration of the electrolyte salt, such that the electrode active material layer has a density gradient developed with a gradient of the concentration of the electrolyte salt from a surface of the electrode active material  
15 layer toward the collector.

Or, as the secondary cell electrode comprise a gel electrolyte cell-oriented electrode, its fabrication method may preferably comprise: (a) changing a quantity of a film forming raw material to be added to compose an electrode active material layer, thereby preparing a plurality of kinds of electrode slurry having different densities due to different concentrations of the film forming raw material; and (b)  
20 coating a collector with a sequence of the plurality of kinds of electrode slurry, thereby laminating a plurality of thin-film layers different in density, as well as in a concentration of the film forming raw material, such that the electrode active material layer has a density gradient developed with a gradient of the concentration  
25 of the film forming raw material from a surface of the electrode active material layer toward the collector.

Or, as the secondary cell electrode comprise a gel electrolyte cell-oriented electrode, its fabrication method may preferably comprise: (a) changing quantities of an electrolyte salt and a film forming raw material to be added to compose an electrode active material layer, thereby preparing a plurality of kinds of electrode  
30

electrode comprising a second collector, and a negative-electrode oriented active material layer having a density gradient developed with a gradient of a concentration of an electrolyte salt increased along a thickness from a surface of the negative-electrode oriented active material layer toward the second collector; and an  
5 electrolyte layer.

The negative-electrode oriented active material layer may preferably have the density gradient developed with a gradient of a concentration of a film forming material increased along the thickness from the surface of the negative-electrode oriented active material layer toward the second collector.

10 The secondary cell may preferably comprise a negative-electrode oriented active material layer having a density gradient developed with a gradient of a concentration of a film forming material increased along a thickness from a surface of the negative-electrode oriented electrolyte layer toward a collector.

15 1.4 Fabrication and Installation

FIG. 6 shows, in block diagram, a cell electrode fabricator CF for secondary cell electrodes according to an embodiment of the invention.

The cell electrode fabricator CF is configured with: a controller 100 as a computer provided with necessary peripherals including a multi-purpose interface  
20 102, an interactive display 104, and a memory 106 for storing necessary programs and data; an ink jet system including a set of injection nozzles 108a, 108b, ... (collectively 108), and a set of ink containers 109a, 109b, ... (collectively 109); and associated facilities including a drying heater 112, and a carrier 150 for carrying a collector 110.

25 The controller 100 governs an entirety of the fabricator CF, and has a mapping operator 101 for processing four-dimensional data to map a temporal sequence of injection patterns of ink P, of which a selected one is indicated on the display 104, an entirety is stored in the memory 106, and demanded ones are transmitted together with commands to local controllers of the ink jet system and  
30 associated facilities to develop a current ink jet pattern on the collector 110.

At a step S2, the deposition patterns are stored in the memory 106.

At a step S3, for current use in the fabrication, a corresponding pattern is read from the memory 106.

At a step S4, the read pattern is processed by the mapping operator 101, so  
5 that a layer of an active material is deposited in a mapped pattern on the collector  
110.

At a step S5, the collector 110 is carried into the drying furnace, where the  
layer of deposited active material is heated and dried by the heater 112.

In the case of a secondary cell electrode to be fabricated as a bipolar  
10 electrode with a positive electrode layer formed on one side of the collector 110 and  
a negative electrode layer formed on the other side, the sequence of steps described  
are repeated two times, one for forming the positive electrode layer and the other for  
forming the negative electrode layer.

FIG. 8 shows, in plan, a secondary cell electrode as a bipolar electrode  
15 fabricated by repetition of the sequence of steps described.

A hatched planar area, one-size smaller than the collector 110, is an  
electrode layer 111 formed with a volume of active material injected on one side of  
the collector 100.

The bipolar electrode has positive and negative electrode layers formed on  
20 both sides of the collector 110. Assuming the electrode layer 111 of FIG. 8 to be a  
positive, a negative electrode layer is formed on the opposite side.

FIG. 9 shows a perspective view of a simplex secondary cell 120.

The secondary cell 120 internally accommodates a cell element composed  
of a plurality of secondary cell electrodes (that may be bipolar electrodes) fabricated  
25 in the described manner and laminated together with intervening electrolyte layers.  
The cell element is sheathed in a planer sheath 122 formed with a pair of  
polymer-metal composite laminate films sealed gas-tight. A positive electrode  
terminal 124 and a negative electrode terminal 126, internally connected to the cell  
element, are extended through an edge of the sheath 122, to be exposed for external  
30 connection.

performances such as for power distribution and driving of the vehicle 400. The complex cell 200 and the battery block 300 have their secondary cells adapted for a conforming power supply service even after a long use, with a high durability. Further, they are configured to exhibit a stable performance against continued vibrations in the vehicle 400, without significant deterioration due to resonance.

5

## Part-2 Details of Embodiments

This part covers details of nonaqueous electrolyte electrodes according to the first embodiment, and those of gel electrolyte electrodes according to the second 10 embodiment.

10

### 2.1 Details of first embodiment (nonaqueous electrolyte electrodes)

#### 2.1.1 Configuration of nonaqueous electrolyte electrode

##### 2.1.1a Nonaqueous electrolyte electrodes

15

The electrode active material layer may preferably be configured with, but not limited to, a number of laminated thin-film layers different from each other in solid concentration.

20

This configuration allows the electrode active material layer to be formed with a concentration gradient making the solid concentration increase along the thickness from the layer surface toward the collector.

The number of laminated thin film layers may be two or more, preferably three or more, or more preferably, five or more.

25

"Solid" in terms of solid concentration means a solid electrode material, such as an electrode active material, electrically conductive material, or binder, that may be contained in electrode active material layers.

Such solids may be adequately selected to form a concentration gradient with which the solid concentration increases along the thickness from the surface of electrode active material layer toward the collector.

30

For instance, with such a concentration gradient, the diffusion resistance of Li ion can be reduced, allowing for an effective electrode reaction even at high rate

about 1-100 $\mu\text{m}$  is preferable from the viewpoint of making a thin cell.

### 2.1.1b Electrodes for positive pole

For use to a positive pole, the positive-pole oriented electrode active material layer (referred herein sometimes simply to "positive electrode layer") contains a positive electrode active material, and necessary additives including an electrically conductive material for enhanced electron conductivity, a binder, a lithium salt for enhanced ion conductivity, and an electrolyte.

The positive electrode active material may preferably be a lithium-transition metal complex oxide that is a complex oxide of a transition metal and lithium.

More specifically, the positive electrode active material may preferably be one of a family of Li-Co complex oxides such as  $\text{LiCoO}_2$ , a family of Li-Ni complex oxides such as  $\text{LiNiO}_2$ , a family of Li-Mn complex oxides such as spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , and a family of Li-Fe complex oxides such as  $\text{LiFeO}_2$ , or any of them having elements of its transition metal substituted with others.

These lithium transition metal complex oxides are excellent in reactivity and cycle durability, and relatively low in cost.

They are thus advantageously used for electrodes to provide a cell excellent in output characteristics.

The positive electrode active material may preferably be one of phosphorates or sulfates of lithium and transition metal, such as  $\text{LiFePO}_4$ ; transition metal oxides or sulfides, such as  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ , and  $\text{MoO}_3$ ; and other applicable compounds such as  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{AgO}$ , and  $\text{NiOOH}$ .

The particle size of positive active material may preferably fall within a range of 0.1-50 $\mu\text{m}$ , or more preferably within a range of 0.1-20 $\mu\text{m}$ .

The preferable particle size range excludes a range under 0.1 $\mu\text{m}$  where the difficulty of fabrication may fail to provide a desirable charge or discharge characteristic, and a range over 50 $\mu\text{m}$  where one may suffer a difficulty in rubbing to the positive electrode active material.

They form a cross-linking structure, thereby exhibiting an excellent mechanical strength.

According to the embodiment, high polymer solid electrolyte is contained in at least either positive or negative electrode active material layer.

5 However, it may preferably be contained in both of them for an enhanced performance of bipolar cell.

The high polymer gel electrolyte may be a full-solid electrolyte-oriented ion-conductive high polymer containing an electrolytic solution, or a lithium ion-nonconductive host polymer having a similar electrolytic solution held in its  
10 frame.

The electrolytic solution (electrolyte salt and plasticizer) to be contained in high polymer gel electrolyte may be a typical one for lithium ion cells, and may be, but not limited to, such one that contains at least one kind of lithium salt (electrolyte support salt) selected from among inorganic acid anion salts such as LiBOB (lithium  
15 bis oxide borate), LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiTaF<sub>6</sub>, LiAlCl<sub>4</sub>, and Li<sub>2</sub>B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>, and organic acid anion salts such as LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N, and Li(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N,  
20 in an organic solvent (plasticizer) such as aprotic solvent, using at least one kind, or having mixed two or more kinds, selected from among cyclic carbonates such as propylene carbonate (PC), and ethylene carbonate (EC), chain carbonates such as dimethyl carbonate, methylethyl carbonate, and diethylcarbonate, ethers such as tetrahydrofuran, 2-methyltetrahydrofuran, 1,4-dioxane, 1,2-dimethoxyethane, and 1,2-dibutoxyethane, lactones such as  $\gamma$ -butyrolactone, nitriles such as acetonitrile, esters such as methyl propionate, amides such as dimethyl formamide, methyl acetates, and methyl formates.

25 The lithium ion-nonconductive host polymer to be contained in high polymer gel electrolyte may be, but not limited to, a monomer forming a gelled polymer such as poly vinylidene fluoride (PVDF), polyvinyl chloride (PVC), polyacrylonitrile (PAN), or polymethyl methacrylates (PMMA).

It is noted that PAN, PMMA and the like are exemplified as lithium  
30 ion-nonconductive host polymers to be contained in high polymer gel electrolyte,

contains a negative electrode active material, and necessary additives including an electrically conductive material for enhanced electron conductivity, a binder, a lithium salt for enhanced ion conductivity, and an electrolyte. The additives are similar to those of positive electrode layer (see sec. 2.1.1b).

5       The negative electrode active material may preferably be one of various kinds of graphites such as natural or artificial graphites, for example, fibrous graphite, scale graphite, and spheroidal graphite, various kinds of lithium alloys, and the like.

More specifically, the positive electrode active material may preferably be one of carbon, graphite, and lithium-transition metal complex oxide, while carbon and lithium-transition metal complex oxide are better.

10      Lithium transition metal complex oxide and carbon are excellent in reactivity and cycle durability, and relatively low in cost.

They are thus advantageously used for electrodes to provide a cell excellent in output characteristics.

15      The lithium transition metal complex oxide may be a lithium-titanium complex oxide such as  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , for example.

The carbon may be graphite, hard carbon, or soft carbon, for example.

20      The negative electrode layer has a preferable thickness as described (see sec. 2.1.1a).

### 2.1.2 Fabrication of nonaqueous electrolyte electrodes

#### 2.1.2a Method of fabrication

According to the first embodiment, a nonaqueous electrolyte electrode is fabricated by a method including: a step (a) of changing a quantity of a solid material to be added to compose an electrode active material layer, thereby preparing a plurality of kinds of electrode slurry different in density and in a concentration of the solid material; and a step (b) of coating a collector with the plurality of kinds of electrode slurry so that the concentration of the solid material is sequentially increased from a surface of the electrode active material layer toward the collector, thereby laminating a plurality of thin-film layers different in concentration of the

An identical solvent may preferably be used for the respective kinds of positive electrode slurry.

The particle size of positive electrode active material may be set under 50 $\mu\text{m}$  in consideration of the film thickness of positive electrode layer, preferably 5 within a range of 0.1 - 50 $\mu\text{m}$ , or more preferably within a range of 1-20 $\mu\text{m}$ .

The initiator is properly selected in accordance with the compounds to be polymerized and an employed method of polymerization such as for thermal polymerization, photopolymerization, radiation polymerization, or electron beam polymerization.

10 For instance, the initiator may be, but not limited to, benzylidimetilketarl as a photoinitiator, or azobis isobutyronitrile as a thermal initiator.

For positive electrode active material, electrolyte support salt, and electric conduction assisting agent, the quantity of addition may be controlled in accordance with the objective of cell, etc.

15 The addition quantity of initiator depends on the number of crosslinkable functional groups in an electrolyte-oriented polymer employed for the nonaqueous electrolyte.

Typically, it falls within a range of about 0.01-1% in mass ratio to the electrolyte-oriented polymer.

20 At the step (b) in the method of fabrication described (see sec. 2.1.2a), the "coating a collector with the plurality of kinds of positive electrode slurry" may preferably be done by one of a screen printing method, a spray coating method, an electrostatic spray coating method, and an ink jet method.

25 The ink jet method is a method of spreading droplets of positive electrode slurry from ink jet nozzles on a collector, enabling target regions on the collector to be coated by a desirable uniform thin-film thickness of slurry, thus allowing the positive electrode slurry to be spread in optimum pattern. This is preferable.

30 Spreading positive electrode slurry "in optimum pattern" in a coating by the ink jet method means spreading the positive electrode slurry on a collector so that a solid material has a sequentially increased concentration.

suffer a difficulty in passing nozzles in the use as an ink for ink jet.

The viscosity may well be measured by an L-type viscosimeter, a rotary viscosimeter, etc.

In use of a high-viscous positive electrode slurry as an ink for ink jet, the  
5 positive electrode slurry coated on a collector may have a stroke, plot or thin spot.

In such a case, the positive electrode slurry may preferably be heated to an adequate viscosity, with a heater provided of the ink chamber.

A low-viscous positive electrode slurry may have a positive electrode active material deposited in the ink chamber, which may well be stirred by rotary blades or  
10 the like.

The method of spreading a positive electrode slurry by an ink jet system may preferably be one of, but not limited to: a method (1) of providing a single ink jet head, and independently controlling liquid delivery actions of a plurality of its minute-diameter nozzles, thereby spreading droplets on a collector surface in  
15 optimum pattern; and a method (2) of providing a plurality of ink jet heads, and independently controlling their liquid delivery actions, thereby spreading droplets on a collector surface in optimum pattern.

These methods enable forming a desirable optimum pattern in a short time.

In the methods (1) and (2) described, the "independently controlling liquid  
20 delivery actions" may include, but may not be limited to, for instance, connecting an ink jet printer using the ink jet head(s) to a computer available in the market or the like, preparing a desirable pattern by software, such as Power Points (by Microsoft Corporation) or Auto CAD (by AutoDesl Corporation), read therein, and executing control with electric signals from such software.

25 In the method (1), the "spreading droplets on a collector surface in optimum pattern" may preferably include steps of independently controlling respective liquid delivery actions of the minute-diameter nozzles, thereby spreading a kind of positive electrode slurry on the collector surface to form a thin-film layer, and thereafter, repeating spreading a kind of positive electrode slurry smaller in concentration of  
30 solid material, each time to form a thin-film layer, thus laminating a plurality of coats

The soaking may preferably be made by, but not limited to, an applicator or coater configured for supply of minute quantity.

The method of polymerizing electrolyte high polymer contained in positive electrode slurry may well be properly determined in accordance with an employed initiator, and in use of a photoinitiator for example, may be developed even in atmospheric air, but preferably, in an inactive atmosphere such as argon or nitrogen, or more preferably, in a vacuum atmosphere, within a temperature range of 0-150°C, still preferably, within a temperature range of 20-40°C, for a period within a range of 1 minute – 8 hours, yet preferably, within a range of 5 minutes – 1 hour, subject to an irradiation by ultraviolet rays.

According to the embodiment, the positive-pole electrode may be fabricated otherwise.

The positive electrode slurry may be prepared with, for instance, electrolyte-oriented high polymer and initiator or the like initially added thereto.

A plurality of coats of positive electrode slurry may well be laminated on a substrate such as an electrolyte layer (electrolyte film) or a separator soaked with electrolyte, preferably through a step of sequentially spreading a plurality of kinds of positive electrode slurry, starting from that kind which is smallest in concentration of solid material, for lamination to achieve a desirable concentration gradient.

Thereafter, a collector may be joined on a lamination of dried and polymerized coats of positive electrode slurry to fabricate a positive-pole electrode, as another applicable method.

### 2.1.2c Fabrication of electrodes for negative pole

For fabrication of a negative-pole oriented electrode, at the step (a) of the method described (see sec. 2.1.2a), the plurality of kinds of electrode slurry are each respectively prepared as a corresponding solution containing a negative electrode active material (referred herein simply to “negative electrode slurry”, or sometimes to “negative electrode ink” in this embodiment).

This slurry may contain an electrically conductive material, a binder, an

electrolyte layer.

The full-solid electrolyte-oriented high polymer may be formed as a compound of polymer and lithium salt by, but not limited to, polymerizing a monomer from a mixture of high polymer for electrolyte and lithium salt.

5 The full-solid electrolyte-oriented high polymer may be formed by soaking a gel electrolyte or full-solid electrolyte-oriented high polymer to a separator.

The electrolyte-oriented high polymer, lithium salt, initiator, and solvent, are similar to those described.

10 The high-polymer gel electrolyte may be formed by, but not limited to, polymerizing a monomer by using an electrolytic solution that contains an electrolyte-oriented high polymer to form a gelled polymer.

The electrolyte-oriented high polymer and electrolytic solution, as well as their proportions, are similar to those described.

15 However, the quantity of electrolytic solution contained in the high-polymer gel electrolyte may preferably be held substantially even therein, or reduced from the center in an inclined manner toward the periphery.

The former allows reaction over a wider region, as an advantage. The latter has, at the periphery, an enhanced sealability against electrolytic solution of full-solid electrolyte-oriented high polymer, as an advantage.

20 The smaller in thickness the nonaqueous electrolyte layer is, the better performance it has in reduction of internal resistance.

The thickness of nonaqueous electrolyte layer may fall within a range of 0.1-100 $\mu$ m, or preferably within a range of 5-20 $\mu$ m.

25 This thickness refers to the thickness of nonaqueous electrolyte layer provided between positive-pole and negative-pole electrodes.

Therefore, in some electrolyte layer fabrication method, the nonaqueous electrolyte layer may be formed by joining, such as by sticking together, a plurality of electrolyte films identical or different in thickness.

30 Even in such a case, the thickness of nonaqueous electrolyte layer refers to that formed by joining the electrolyte films.

electrodes extend outside the cell.

The cell case may be configured to prevent external impact or environmental deterioration in use.

For example, a sheath made of a laminate material having laminated high polymer films and metallic foils may be thermally fusion-bonded to be joined along the periphery, or configured in an envelope form to be thermally fusion-bonded to be closed tight at the opening, so that lead terminals of positive-pole and negative-pole electrodes can be drawn out from the fusion-bonded part.

The number of lead draw-out parts may be one or more for each lead terminal.

The material of cell case may be else than described, for instance, plastic, metal, rubber, or the like, or combination of them. The configuration may also be film-shape, planer, or box-shape.

The cell case may be provided with a connector for connection between a cell inner end thereof connected to a collector, and a cell outer end thereof connected to a lead terminal to take out a current therefrom.

According to this embodiment, the gel electrolyte cell may be a lithium ion secondary cell, sodium ion secondary cell, potassium ion secondary cell, magnesium ion secondary cell, or calcium ion secondary cell.

The lithium ion secondary cell is preferable from a practical viewpoint.

The nonaqueous electrolyte cell using electrodes according to the embodiment may be categorized by configuration or structure into, but not limited to, a (planer) laminate cell, a (cylindrical) rolled cell, or any known form or type else.

As advantages, the nonaqueous electrolyte cell has no liquid to leak, and is free from the problem of short-circuit by liquid, thus having high reliability, simple in structure, and excellent in output characteristic.

The nonaqueous electrolyte cell may be improved in output characteristics, by using a lithium-transition metal complex oxide as the positive electrode active material, which is a low-cost material excellent in reactivity and cycle durability, as advantage.

hybrid electric vehicle excellent in fuel consumption and traveling performance.

Such an electric vehicle or hybrid electric vehicle may preferably have a set of complex cells mounted as a driving power supply under, but not limited to, a central seat of the vehicle, with an advantageous wide space left for the passenger's room or trunk room.

The set of complex cells may be installed under a vehicular floor, or in a trunk room, engine room, roof space, bonnet hood, etc.

The set of cells may preferably comprise complex cells, bipolar cells, or combination thereof, as suitable for the objective.

The cell set of bipolar and/or complex cells may preferably be mounted in, but not limited to, an electric vehicle or hybrid electric vehicle.

## 2.2 Details of second embodiment (gel electrolyte electrodes)

### 2.2.1 Configuration of gel electrolyte electrode

#### 2.2.1a Gel electrolyte electrode

The electrode active material layer having such a concentration gradient may preferably be configured with, but not limited to, a number of laminated thin-film layers different from each other in density as well as in electrolyte salt concentration. The number of laminated thin-film layers may be two or more, and more preferably three or more. When the number of laminated thin-film layers is less than two, it becomes possible to perform rapid discharge at an increased ion concentration, for example, but the capacity at a normal rate is lowered. On the contrary, when the ion concentration is decreased, the capacity at a normal rate is increased, but the rapid discharge is difficult.

The electrolyte salt to be used in the electrode of this second embodiment may be, but not limited to, BETI (lithium bis (perfluoro ethylene sulfonyl imide), i.e., Li(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N), LiBF<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, LiN(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, and LiBOB (lithium bis oxide borate), or mixtures thereof.

Components of the electrode will be described below.

The collector may be typical or general, and may preferably be, for example,

These lithium transition metal complex oxides are excellent in reactivity and cycle durability, and relatively low in cost.

They are thus advantageously used for electrodes to provide a cell excellent in output characteristics.

5       The positive electrode active material may preferably be one of phosphates or sulfates of lithium and transition metal, such as LiFePO<sub>4</sub>; transition metal oxides or sulfides, such as V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO<sub>2</sub>, TiS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, and MoO<sub>3</sub>; and other applicable compounds such as PbO<sub>2</sub>, AgO, and NiOOH.

10      The particle size of positive active material may preferably fall within a range of 0.1-50µm, or more preferably within a range of 1-20µm.

The preferable particle size range excludes a range under 0.1µm where the difficulty of fabrication may fail to provide a desirable charge or discharge characteristic, and a range over 50µm where one may suffer a difficulty in rubbing to the positive electrode active material.

15      The electrically conductive material may preferably be acetylene black, carbon black, graphite, or the like.

The binder may be of, but not limited to, poly vinylidene fluoride (PVDF), SBR, polyimide, or the like.

For the electrolyte salt, refer to the foregoing description.

20      In case of using, as the electrolyte layer, a separator impregnated with gel electrolyte or electrolytic solution, the positive electrode layer needs not to contain electrolyte, but needs to contain a known binder for mutually binding particles of the positive electrode active material.

25      The electrolyte may preferably be a gel electrolyte for an enhanced Li-ion conductivity. The gel electrolyte, which typically contains an electrolytic solution in an ion-conductive full-solid high polymer electrolyte, may be such one that additionally has a similar electrolytic solution held in a frame of a lithium ion-nonconductive electrolytic high polymer (host polymer).

30      The electrolytic solution (electrolyte salt and plasticizer) to be contained in gel electrolyte may be a typical one for lithium ion cells, and may be, but not limited

material layer (referred herein sometimes simply to "negative electrode layer") contains a negative electrode active material and electrolyte salt for enhanced ion conductivity, as well as necessary additives including an electrically conductive material for enhanced electron conductivity, a binder, an electrolyte, and a film forming material for forming a film. Other additives else than the negative electrode active material and film forming material may be similar to those of positive electrode layer (see sec. 2.2.1b).

The negative electrode active material may preferably be one of various kinds of graphites such as natural or artificial graphites, for example, fibrous graphite, scale graphite, and spherical graphite, various kinds of lithium alloys, and the like.

More specifically, the positive electrode active material may preferably be one of carbon, graphite, and lithium-transition metal complex oxide, while carbon and lithium-transition metal complex oxide are better.

Lithium transition metal complex oxide and carbon are excellent in reactivity and cycle durability, and relatively low in cost.

They are thus advantageously used for electrodes to provide a cell excellent in output characteristics.

The lithium transition metal complex oxide may be a lithium-titanium complex oxide such as  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , for example.

The carbon may be graphite, hard carbon, or soft carbon, for example.

The film forming material means a variety of additives for forming decomposition-product film (solid electrolyte interface: SEI film) by reductive decomposition of the gel electrolyte, on the negative electrode surface. The film to be formed is characteristically required to be thin, to have a higher ion conductivity, and to restrict infiltration of electrolyte into the electrode.

The film forming raw material may thus be any of succinic anhydride, 1,6-dioxaspiro[4,4]nonane-2,7-dione, 1,4-dioxaspiro[4,5]decane-2-one, and the like; and besides, carbonates such as vinylene carbonate, trifluoropropylene carbonate, catechol carbonate; cyclic ethers such as 12-crown-4-ether; acid anhydrides such as glutaric anhydride; cyclic ketones such as cyclopentanone, cyclohexanone; sultones

film forming material may be appropriately determined to obtain a desirable electrode.

The electrode, positive or negative in polarity, may preferably have a thickness of electrode active material layer within a range of 1-100  $\mu\text{m}$ , more 5 preferably within a range of 5-50  $\mu\text{m}$ :

The preferable thickness range of electrode active material layer excludes a thickness range under 1  $\mu\text{m}$  where the formation of concentration gradient is very difficult, and a thickness range over 100  $\mu\text{m}$  where the ion diffusion distance may be too great to ensure high output.

10

### 2.2.2 Fabrication of gel electrolyte electrodes

#### 2.2.2a Method of fabrication

According to the second embodiment, a gel electrolyte electrode is fabricated by a method including: a step (a) of changing a quantity of an electrolyte salt to be added to compose an electrode active material layer, thereby preparing a plurality of kinds of electrode slurry different density as well as in a concentration of the electrolyte salt; and a step (b) of coating a collector with a sequence of the plurality of kinds of electrode slurry so that the electrode active material layer has a density gradient developed with a concentration gradient of the electrolyte salt from 15 a surface of the electrode active material layer toward the collector, thereby laminating a plurality of thin-film layers different density as well as in the concentration of the electrolyte salt; and a step (c) of drying the electrode active material layer.

This method can provide the electrode according to the second embodiment, in which a plurality of thin-film layers different in concentration of an electrolyte salt 25 are laminated to have a concentration gradient with which the electrolyte salt has a concentration gradient from a surface of an electrode active material layer toward a collector.

#### 2.2.2b Fabrication of electrodes for positive pole

For fabrication of a positive-pole oriented electrode, at the step (a) of the 30

may be controlled in accordance with the objective of cell, etc.

The addition quantity of initiator depends on the number of crosslinkable functional groups in an electrolytic high polymer employed for the gel electrolyte.

Typically, it falls within a range of about 0.01-1% in mass ratio to the  
5 electrolytic high polymer.

At the step (b) in the method of fabrication described (see sec. 2.2.2a), the "coating a collector with the plurality of kinds of positive electrode slurry" may preferably be done by one of a screen printing method, a spray coating method, an electrostatic spray coating method, and an ink jet method.

10 The ink jet method is a method of using a positive electrode slurry as an ink for ink jet and spreading droplets of positive electrode slurry from ink jet nozzles on a collector, enabling target regions on the collector to be coated by a desirable uniform thin-film thickness of slurry, thus allowing the positive electrode slurry to be spread in an optimum pattern. This is preferable.

15 Spreading positive electrode slurry "in an optimum pattern" in a coating by the ink jet method means spreading the positive electrode slurry on a collector so that an electrolyte salt has a desirable concentration gradient.

The ink jet method employs a known drop-on-demand system.

20 The system may preferably be a piezo type in which a ceramic piezo element deforms with a voltage imposed thereon to deliver liquid.

In the piezo type, electrode materials contained in the positive electrode slurry (i.e. positive electrode ink) are excellent in thermal stability so that the quantity of ink to be spread is variable.

25 A piezo type ink jet head is adapted to deliver various kinds of liquid relatively high of viscosity with an ensured stability and precision better than other types, within an effective delivery range up to a viscosity of 10Pa · s(100cp).

A typical piezo type ink jet head is configured with an ink chamber for storing a positive electrode ink in the head, and an ink introducing part communicating with the ink chamber via an ink channel.

30 This ink jet head has a multiplicity of nozzles arrayed in a lower portion

minute-diameter nozzles, thereby spreading droplets on a collector surface in optimum pattern; and a method (2) of providing a plurality of ink jet heads, and independently controlling their liquid delivery actions, thereby spreading droplets on a collector surface in an optimum pattern.

5 These methods enable forming a desirable optimum pattern in a short time.

In the methods (1) and (2) described, the "independently controlling liquid delivery actions" may include, but may not be limited to, for instance, connecting an ink jet printer using the ink jet head(s) to a computer available in the market or the like, preparing a desirable pattern by software, such as Power Points (by Microsoft 10 Corporation) or Auto CAD (by AutoDesk Corporation), read therein, and executing control with electric signals from such software.

In the method (1), the "spreading droplets on a collector surface in an optimum pattern" may exemplarily and preferably include steps of independently controlling respective liquid delivery actions of the minute-diameter nozzles, thereby 15 spreading a kind of positive electrode slurry on the collector surface to form a thin-film layer, and thereafter, repeating spreading a kind of positive electrode slurry lower in concentration of electrolyte salt, each time to form a thin-film layer, thus laminating a plurality of coats of positive electrode slurry different in concentration, to achieve a desirable concentration gradient. Droplets of positive electrode slurries 20 different in electrolyte salt concentration are delivered and mixed to thereby form thin-film layers. Further, the method may include a step of laminating a plurality of thin-film layers different in electrolyte salt concentration in a suitable manner to obtain a desirable concentration gradient.

In the method (2), the "spreading droplets on a collector surface in an optimum pattern" may exemplarily and preferably include a step of independently 25 controlling the respective ink jet heads, thereby spreading delivered and mixed droplets of a plurality of kinds of positive electrode slurry different in concentration of electrolyte salt, thereby forming thin-film layers. Further, the method may include a step of laminating a plurality of thin-film layers different in electrolyte salt 30 concentration in a suitable manner to obtain a desirable concentration gradient.

laminated on a substrate such as an electrolyte layer or a separator soaked with electrolyte, preferably through a step of sequentially spreading a plurality of kinds of positive electrode slurry, starting from that kind which has an electrolyte salt concentration adjusted to a predetermined value, for lamination to achieve a  
5 desirable concentration gradient.

Thereafter, a collector may be joined on a lamination of dried and polymerized coats of positive electrode slurry to fabricate a positive-pole electrode, as another applicable method.

10 2.2.2c Fabrication of electrodes for negative pole

For fabrication of a negative-pole oriented electrode, at the step (a) of the method described (see sec. 2.2.2a), the plurality of kinds of electrode slurry are each respectively prepared as a corresponding solution containing a negative electrode active material (referred herein simply to "negative electrode slurry", or sometimes 15 to "negative electrode ink" in this embodiment) and an electrolyte salt. This slurry may contain an electrically conductive material, a binder, an electrolytic high polymer as a raw material of gel electrolyte, an initiator, a film forming raw material, and the like, as necessary.

For the negative electrode active material, electrically conductive material, 20 binder, electrolytic high polymer, electrolyte salt, initiator, solvent, film forming raw material and the like, refer to the foregoing description.

The particle size of negative electrode active material may preferably be set within a range under 50  $\mu\text{m}$ , or more preferably, within a range of 0.1-20 $\mu\text{m}$ , as such particles are spread in the negative electrode active material layer.

25 At the step (b) in the method of fabrication described (see sec. 2.2.2a), the "coating a collector with the plurality of kinds of negative electrode slurry" may preferably be done in a similar manner to the positive electrode slurry.

The aforementioned manufacturing method is to form an electrode such that the electrolyte salt has a desirable concentration gradient. However, this 30 embodiment is not limited thereto, and the electrode may be formed such that the

withstand high rate charge or discharge, which are employed to obtain a gel electrolyte cell excellent in performance.

For example, there can be provided a cell specialized in high rate discharge, when the cell comprises: a positive electrode comprising a collector and a positive-electrode oriented active material layer such that the positive electrode has an electrolyte salt concentration gradient increased along the thickness from a positive-electrode oriented electrolyte layer surface toward the collector; a negative electrode comprising a collector and a negative-electrode oriented active material layer such that the negative electrode has an electrolyte salt concentration gradient decreased along the thickness from a negative-electrode oriented electrolyte layer surface toward the collector; and an electrolyte layer.

In a conventional cell having a constant concentration of electrolyte salt in the electrodes, there was a possibility of depletion of Li ion in the positive electrode at high rate discharge. Further, when the concentration of an electrolyte salt is kept uniform in the negative electrode, Li-ion conductivity might be lowered. However, the negative electrode in the cell of this embodiment contains the electrolyte salt having the aforementioned concentration gradient, so that the negative electrode readily releases Li ion. Further, the positive electrode contains the electrolyte salt having such a concentration gradient that the electrolyte salt concentration of the positive-electrode oriented active material layer is high near the collector. This facilitates diffusion of Li ion, and the large amount of electrolyte salt is contained in the positive-electrode oriented active material layer near the collector to thereby avoid deplete of Li ion, thereby avoiding occurrences of over-voltage.

In the cell at high rate charge, it is sufficient to establish concentration gradients opposite to those of the electrodes (positive and negative electrodes) at discharge. Namely, there can be provided a cell specialized in high rate charge such as regeneration, by configuring the cell with: a positive electrode comprising a collector and a positive-electrode oriented active material layer such that the positive electrode has a gradient of an electrolyte salt concentration decreased along the thickness from a positive-electrode oriented electrolyte layer surface toward the

described.

The gel electrolyte may be formed by, but not limited to, polymerizing a monomer by using an electrolytic solution that contains an electrolytic high polymer.

5 The electrolytic high polymer and electrolytic solution, as well as their proportions, are similar to those described.

However, the quantity of electrolytic solution contained in the gel electrolyte may preferably be held substantially even therein, or reduced from the center in an inclined manner toward the periphery.

10 The former allows reaction over a wider region, as an advantage. The latter has, at the periphery, an enhanced sealability against electrolytic solution of full-solid high polymer electrolyte portion, as an advantage.

The smaller in thickness the gel electrolyte layer is, the better performance it has in reduction of internal resistance.

15 The thickness of electrolyte layer may fall within a range of 0.1-100 $\mu\text{m}$ , preferably within a range of 1-20 $\mu\text{m}$ , or more preferablly within a range of 5-20 $\mu\text{m}$ .

This thickness refers to the thickness of electrolyte layer provided between positive-pole and negative-pole electrodes.

20 Therefore, in some electrolyte layer fabrication method, the electrolyte layer may be formed by joining, such as by sticking together, a plurality of electrolyte films identical or different in thickness, or coating them by an ink jet method. Even in such a case, the thickness of electrolyte layer refers to that formed by joining the electrolyte films.

25 The gel electrolyte cell according to this embodiment may be fabricated by, but not limited to, steps of forming a positive electrode active material layer on a collector in a described manner, laminating thereon an electrolyte layer and a negative electrode electrolyte layer to provide a lamination by an ink jet system, holding this between collectors or the like, and sealing a resultant laminate with a cell case so that simply positive-pole and negative-pole electrode leads extend outside the cell.

30 The gel electrolyte layer, positive-pole electrode, and negative-pole

to a lead terminal to take out a current therefrom.

According to this embodiment, the gel electrolyte cell may be a lithium ion secondary cell, sodium ion secondary cell, potassium ion secondary cell, magnesium ion secondary cell, or calcium ion secondary cell.

5 The lithium ion secondary cell is preferable from a practical viewpoint.

The gel electrolyte cell using electrodes according to the embodiment may be categorized by configuration or structure into, but not limited to, a (planer) laminate cell, a (cylindrical) rolled cell, or any known form or type else.

10 As advantages, the gel electrolyte cell has no liquid to leak, and is free from the problem of short-circuit by liquid, thus having high reliability, simple in structure, and excellent in output characteristic.

15 The gel electrolyte cell may be improved in output characteristics, by using a lithium-transition metal complex oxide as the positive electrode active material, which is a low-cost material excellent in reactivity and cycle durability, as advantage.

15 The gel electrolyte cell may have an advantage in cost and workability, by employing the (planer) laminate structure which can provide an ensured long reliability by a simple sealing technique such as a thermal pressure bonding.

#### 2.2.3b Bipolar cell

20 From the viewpoint of internal electrical connection (electrode structure), the gel electrolyte cell according to this embodiment may be categorized into a bipolar cell (an internally serial-connected type) or non-bipolar cell (an internally parallel-connected type).

25 The bipolar cell has a relatively high voltage as a simplex cell, and allows fabrication of a cell excellent in capacity and output characteristics.

The gel electrolyte cell according to this embodiment may preferably be fabricated as an excellent bipolar lithium ion secondary cell (referred herein sometimes simply to "bipolar cell").

30 2.2.3c Complex cell

### 3.1 Examples of first embodiment

The first embodiment is exemplified below.

#### 3.1.1 Example-1

##### 5 3.1.1a Preparation of positive electrode ink

A quantity (90g in weight) of spinel structure  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (particle size:  $0.6 \mu \text{m}$  in average) as a positive electrode active material, a quantity (5g in weight) of acetylene black as an electrically conductive material, and a quantity (5g in weight) of polyvinylidene fluoride as a binder were mixed, and as a solvent to this mixture a quantity (300g in weight) of acetonitrile was admixed, thereby preparing a kind of slurry as a positive electrode ink-1. The positive electrode ink-1 had a viscosity of 3 cP at a temperature of  $25^\circ\text{C}$ .

Next, the positive electrode active material, electrically conductive material, and binder were mixed in the same amounts as those of the positive electrode ink-1, and as a solvent to this mixture a quantity (500g in weight) of acetonitrile was admixed, thereby preparing another kind of slurry as a positive electrode ink-2 thinner in solid concentration than the positive electrode ink-1. The positive electrode ink-2 had a viscosity of 2 cP at a temperature of  $25^\circ\text{C}$ .

Further, the positive electrode active material, conductive material, and binder were mixed in the same amounts as those of the positive electrode ink-1, and as a solvent to this mixture a quantity (900g in weight) of acetonitrile was admixed, thereby preparing yet another kind of slurry as a positive electrode ink-3 thinner in solid concentration than the positive electrode ink-2. The positive electrode ink-3 had a viscosity of 1 cP at a temperature of  $25^\circ\text{C}$ .

##### 3.1.1b Preparation of negative electrode ink

A quantity (90g in weight) of pulverized graphite (particle size:  $0.7 \mu \text{m}$  in average) as a negative electrode active material, a quantity (5g in weight) of acetylene black as an electrically conductive material, and a quantity (5g in weight) of polyvinylidene fluoride as a binder were mixed, and as a solvent to this mixture a

There had been an issue in use of similar inks, such that a plastic member forming an ink-introducing part of the ink jet printer was dissolved by acetonitrile as a solvent. Therefore, the plastic member was replaced with a metallic member, and ink was directly supplied from an ink sump to the metallic member. Additionally, to 5 avoid a precipitation of active material due to a reduced ink viscosity, the ink sump was stirred using a rotary blade at all times.

The ink jet printer was controlled with a commercially available computer and software. For fabrication of a positive electrode, the positive electrode ink-1 to positive electrode ink-3 were all used. They were printed by the ink jet printer, in a 10 pattern mapped from the computer. To avoid the difficulty in a direct feed of metallic foil and non-aqueous electrolyte film to the printer, these electrode components were stuck on an A4-size sheet of high-quality paper, which was supplied to the printer for printing.

The positive electrode ink-1 to positive electrode ink-3 were introduced into 15 the ink jet printer improved in the described manner, whereby they were printed in their print patterns mapped from the computer on a current collector (corresponding to collector 1 of FIG 2 or FIG 3) of a stainless steel foil  $20 \mu\text{m}$  thick, to thereby form a positive electrode layer (corresponding to a combination of 1+12 of FIG. 2 or combination of 1+22 of FIG. 3) composed of the collector and a positive electrode 20 active material layer (corresponding to electrode active material layer 12 of FIG. 2 or 22 of FIG. 3) formed thereon.

More specifically, a positive electrode thin layer-1 (corresponding to zone 25 12c of FIG. 2 or coat 22c of FIG. 3) was printed with a thickness of  $5 \mu\text{m}$  on the collector, by applying the positive electrode ink-1. Then, another positive electrode thin layer-2 (corresponding to zone 12b of FIG. 2 or coat 22b of FIG. 3) was printed with a thickness of  $5 \mu\text{m}$  on the positive electrode thin layer-1, by applying the positive electrode ink-2. Further, yet another positive electrode thin layer-3 (corresponding to zone 12a of FIG. 2 or coat 22a of FIG. 3) was printed with a 30 thickness of  $5 \mu\text{m}$  on the positive electrode thin layer-2, by applying the positive electrode ink-3. In order to dry solvent of each printed positive electrode thin layer,

electrode thin layer-1 (corresponding to zone 12c of FIG. 2 or coat 22c of FIG. 3) was printed with a thickness of  $5 \mu\text{m}$  on the negative electrode thin layer-2, by applying the negative electrode ink-1. In order to dry solvent of each printed negative electrode thin layer, the thin layer was dried in an evacuated oven at a temperature of  
5       $60^\circ\text{C}$  for two hours.

The electrolyte ink was impregnated into the dried negative electrode thin layer-1 to negative electrode thin layer-3, which were irradiated with ultra violet rays for twenty minutes under an evacuated condition, thereby having nonaqueous electrolyte retained in the negative electrode thin layer-1 to negative electrode thin  
10      layer-3.

Through the three times of pattern printing, the active material layer of the negative electrode layer was formed with a density gradient developed with a gradient of solid concentration increased along the thickness from a bottom surface of the negative electrode active material layer toward a top surface thereof.

15      The top surface of the negative electrode active material layer was covered with a current collector. A resultant lamination of positive electrode layer, nonaqueous electrolyte layer, negative electrode layer, and collector had a sandwiched structure between current-collecting stainless steel foils, of which an entirety was enclosed and sealed with an aluminum laminate material to be molded,  
20      simply having positive-pole and negative-pole lead wires exposed outside, to provide a nonaqueous electrolyte secondary cell.

### 3.1.2 Comparative example-1

#### 3.1.2a Formation of positive electrode layer

25      A quantity (90g in weight) of spinel structure  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as a positive electrode active material, a quantity (5g in weight) of acetylene black as an electrically conductive material, a quantity (5g in weight) of polyvinylidene fluoride as a binder, and a quantity (100g in weight) of acetonitrile as a solvent were mixed, thereby preparing a positive electrode slurry. This slurry was coated on one side of  
30      a stainless steel foil ( $20 \mu\text{m}$  thick) as a current collector. Then, the coated slurry

sandwiched in between. Then, an entirety of this lamination was enclosed and sealed with aluminum laminate films constituting a cell exterior to be molded, simply having positive-pole and negative-pole lead wires exposed outside, to provide a gel electrolyte secondary cell.

5

### 3.1.2e Evaluation

The secondary cell fabricated in the example-1 and that in the comparative example-1 were put in a thermostatic chamber, where their temperatures were held at 25°C, to enter a discharge performance test using a charge-discharge device.

10

In the discharge performance test, the secondary cells were charged at a constant current with a constant voltage up to a full charge state (4.2V), and subjected to a constant-current discharge at a current rate of 20 CA to a reduced level of 2.5V, before measurements of their discharge capacities in a high-rate discharge to determine their discharge rates {(discharge capacity at 10 CA/theoretical capacity) x 100 %}, of which results are listed in Table-1.

15

The theoretical capacity of secondary cell was determined on bases of a theoretical capacity of employed positive electrode active material and a quantity of coated positive electrode active material.

Table 1

	Example-1	Comparative example-1
Discharge rate at high-rate discharge, %	84	53

20

As in Table 1, the discharge rate was 84% for example-1, but 53% for comparative example-1, thus proving the secondary cell of the former to be superior.

## 3.2 Examples of second embodiment

The second embodiment is exemplified below.

25

### 3.2.1 Example-2

#### 3.2.1a Preparation of positive electrode ink

A quantity (90g in weight) of spinel structure LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (particle size: 0.6 μ

average) as a negative electrode active material, a quantity (5g in weight) of acetylene black as an electrically conductive material, a quantity (5g in weight) of polyvinylidene fluoride as a binder, a quantity (40g in weight) of LiBETI as an electrolyte salt, a quantity (40g in weight) of macromer between polyethylene oxide and polypropylene oxide as an electrolyte polymer similar to that employed in the preparation of positive electrode ink, and a quantity (0.1 mass % of the electrolyte polymer) of benzylidimethyl-ketal as a photochemical polymerization initiator were mixed, and as a solvent to this mixture a quantity (820g in weight) of acetonitrile was admixed, thereby preparing a kind of slurry as a negative electrode ink-4. The negative electrode ink-4 had a viscosity of 3 cP at a temperature of 25°C.

Next, the same quantities of negative electrode active material, electrically conductive material, binder, electrolyte polymer, and photochemical polymerization initiator as the negative electrode ink-4 were mixed with a quantity (30g in weight) of LiBETI as an electrolyte salt, and as a solvent to this mixture a quantity (830g in weight) of acetonitrile was admixed, thereby preparing another kind of slurry as a negative electrode ink-5 thinner in electrolyte salt concentration than the negative electrode ink-4. The negative electrode ink-5 had a viscosity of 3 cP at a temperature of 25°C.

Further, the same quantities of negative electrode active material, electrically conductive material, binder, electrolyte polymer, and photochemical polymerization initiator as the negative electrode ink-4 were mixed with a quantity (20g in weight) of LiBETI as an electrolyte salt, and as a solvent to this mixture a quantity (840g in weight) of acetonitrile was admixed, thereby preparing yet another kind of slurry as a negative electrode ink-6 thinner in electrolyte salt concentration than the negative electrode ink-5. The negative electrode ink-6 had a viscosity of 3 cP at a temperature of 25°C.

### 3.2.1c Preparation of electrolyte ink

A quantity (160g in weight) of macromer between polyethylene oxide and polypropylene oxide as an electrolyte polymer identical to that in the preparation of

active material layer (corresponding to electrode active material layer 32 of FIG. 4 or 42 of FIG. 5) formed thereon.

More specifically, a positive electrode thin layer-4 (corresponding to zone 32c of FIG. 4 or coat 42c of FIG. 5) was printed with a thickness of  $5 \mu\text{m}$  on the collector, by applying the positive electrode ink-4. Then, another positive electrode thin layer-5 (corresponding to zone 32b of FIG. 4 or coat 42b of FIG. 5) was printed with a thickness of  $5 \mu\text{m}$  on the positive electrode thin layer-4, by applying the positive electrode ink-5. Further, yet another positive electrode thin layer-6 (corresponding to zone 32a of FIG. 4 or coat 42a of FIG. 5) was printed with a thickness of  $5 \mu\text{m}$  on the positive electrode thin layer-5, by applying the positive electrode ink-6. In order to dry solvent of each printed positive electrode thin layer, the thin layer was dried in an evacuated oven at a temperature of  $60^\circ\text{C}$  for two hours.

The positive electrode thin layer-4 to positive electrode thin layer-6 were irradiated with ultra violet rays for twenty minutes under an evacuated condition, thereby having gel electrolyte retained in the positive electrode thin layer-4 to positive electrode thin layer-6. Through the three times of pattern printing, the active material layer of the positive electrode layer was formed with a density gradient developed with a gradient of electrolyte concentration increased along the thickness from a surface of the positive electrode active material layer toward the current collector.

Next, the electrolyte ink was introduced into the improved ink jet printer, whereby it was printed over the positive electrode layer, so that it was spread over the active material layer with a slight overhang at edges thereof. The positive electrode layer having an electrolyte layer thus printed was dried in an evacuated oven at a temperature of  $60^\circ\text{C}$  for two hours, thereby drying solvent, and was irradiated with violet rays under an evacuated condition for twenty minutes, thereby polymerizing electrolyte polymer, so that a gel electrolyte layer (corresponding to layer 3 of FIG. 4 or FIG. 5) was formed on the active material layer of the positive electrolyte layer. The gel electrolyte layer was uniform without irregularities.

Then, the negative electrode ink-4 to negative electrode-6 were introduced

electrode active material, a quantity (5g in weight) of acetylene black as an electrically conductive material, a quantity (5g in weight) of polyvinylidene fluoride as a binder, and a quantity (100g in weight) of acetonitrile as a solvent were mixed, thereby preparing a positive electrode slurry. This slurry was coated on one side of  
5 a stainless steel foil (20  $\mu$  m thick) as a current collector. Then, the coated slurry was dried at a temperature of approximately 110°C, so that a 15  $\mu$  m thick positive electrode layer was formed.

### 3.2.2b Formation of negative electrode layer

10 A quantity (90g in weight) of pulverized graphite (particle size: 0.6  $\mu$  m in average) as a negative electrode active material, a quantity (5g in weight) of acetylene black as an electrically conductive material, a quantity (5g in weight) of polyvinylidene fluoride as a binder, and a quantity (100g in weight) of acetonitrile as a solvent were mixed, thereby preparing a negative electrode slurry. This slurry was  
15 coated on the above-noted stainless steel foil, at the opposite side to the positive electrode layer. Then, the coated slurry was dried at a temperature of approximately 110°C, so that that a 15  $\mu$  m thick negative electrode layer was formed.

### 3.2.2c Formation of gel electrolyte layer

20 A quantity (160g in weight) of macromer between polyethylene oxide and polypropylene oxide as an electrolyte polymer identical to that of example-2, a quantity (240g in weight) N-methyl pyrrolidene as a solvent, a quantity (80g in weight) of 0.1M LiBETI as an electrolyte salt, and a quantity (0.1 mass % of the electrolyte polymer) of benzylidimethyl-ketal as a polymerization initiator were  
25 mixed, thereby preparing a pre-gel solution. This solution was impregnated into a piece of PP-made unwoven fabric (100  $\mu$  m thick), which was subjected to a thermal polymerization under an inactive atmosphere at a temperature of 90°C, thereby forming a separator having gel electrolyte retained therein.

**Part-4 Supplements**

It is noted that the "density gradient" of electrode active material layer is a collective expression of, and includes, an intended change or gradient of concentration or a plurality of intended co-existing changes or gradients of concentrations of one or more constituent elements or ingredients (e.g. solids, electrolyte salts, and/or film forming raw materials) in that layer, and the artisan may provide a very critical or substantially critical configuration in which the density is strictly or substantially kept constant at least in a thickness direction of the layer, allowing for intentionally varied proportions of ingredients to provide a changed ingredient concentration for, e.g., changing the resistance to diffusion of mobile particles, such as ions.

The entire contents of Japanese Patent Application No. 2003-283974 filed July 31, 2003, in Japan, and Japanese Patent Application No. 2003-283975 filed July 31, 2003, in Japan are incorporated herein by reference.

Although the invention has been described above by reference to some embodiments of the invention, the invention is not limited to the embodiments described. Modifications and variations of the embodiments will occur to those skilled in the art, in light of the teachings. The scope of the invention is defined with reference to the following claims.

20

**Industrial Applicability**

The present invention has wide applications to the industrial field of secondary cells, in particular to configuration, fabrication, and industrial application of nonaqueous electrolyte electrodes and gel electrolyte electrodes to be adapted for 25 high rate charge or discharge.

electrode active material layer toward the collector.

10. The secondary cell electrode as claimed in claim 9, wherein the electrode active material layer comprises a plurality of laminated thin film layers different in concentration of the film forming material.

5        11. The secondary cell electrode as claimed in claim 1, comprising a gel electrolyte cell-oriented electrode in which the electrode active material layer is formed on a collector, having the density gradient developed with gradients of concentrations of an electrolyte salt and a film forming material along a thickness from a surface of the electrode active material layer toward the collector.

10        12. The secondary cell electrode as claimed in claim 11, wherein the electrode active material layer comprises a plurality of laminated thin film layers different in concentrations of the electrolyte salt and the film forming material.

13. The secondary cell electrode as claimed in claim 1, wherein the electrode active material layer has a thickness within a range of 1-100 $\mu\text{m}$ .

15        14. A fabrication method comprising fabricating a secondary cell electrode comprising an electrode active material layer having a density gradient.

15. The fabrication method as claimed in claim 14, wherein the secondary cell electrode comprises a nonaqueous electrolyte cell-oriented electrode, comprising:

20        (a) changing a quantity of a solid to be added to compose the electrode active material layer, thereby preparing a plurality of kinds of electrode slurry different in concentration of the solid; and

25        (b) coating a collector with the plurality of kinds of electrode slurry so that the density gradient is developed with a gradient of an concentration of the solid sequentially increased from a surface of the electrode active material layer toward the collector, thereby laminating a plurality of thin film layers different in concentration of the solid.

16. The fabrication method as claimed in claim 15, wherein the thin film layer is coated by a thickness within a range of 1-100 $\mu\text{m}$  in the step (b).

30        17. The fabrication method as claimed in claim 15, wherein the electrode

the density gradient is developed with gradients of concentrations of the electrolyte salt and the film forming raw material from a surface of the electrode active material layer toward the collector, thereby laminating a plurality of thin film layers different in concentrations of the electrolyte salt and film forming raw material.

- 5        22. The fabrication method as claimed in claim 19, wherein the thin film layer is coated by a thickness within a range of 1-100 $\mu\text{m}$  in the step (b).
23. The fabrication method as claimed in claim 20, wherein the thin film layer is coated by a thickness within a range of 1-100 $\mu\text{m}$  in the step (b).
- 10      24. The fabrication method as claimed in claim 21, wherein the thin film layer is coated by a thickness within a range of 1-100 $\mu\text{m}$  in the step (b).
25. The fabrication method as claimed in claim 19, wherein the electrode slurry is coated onto the collector by an ink jet method in the step (b).
- 15      26. The fabrication method as claimed in claim 20, wherein the electrode slurry is coated onto the collector by an ink jet method in the step (b).
27. The fabrication method as claimed in claim 21, wherein the electrode slurry is coated onto the collector by an ink jet method in the step (b).
- 20      28. The fabrication method as claimed in claim 25, wherein the ink jet method employs a piezo system.
29. The fabrication method as claimed in claim 26, wherein the ink jet method employs a piezo system.
- 25      30. The fabrication method as claimed in claim 27, wherein the ink jet method employs a piezo system.
31. A secondary cell comprising the secondary cell electrode of claim 1.
32. The secondary cell as claimed in claim 31, wherein the secondary cell is a lithium ion secondary cell.
33. The secondary cell as claimed in claim 31, wherein the secondary cell is a bipolar cell.
- 30      34. The secondary cell as claimed in claim 31, comprising:  
                a positive electrode comprising a first collector, and a positive-electrode oriented active material layer having a gradient of an electrolyte salt concentration

39. The secondary cell as claimed in claim 31, wherein the density gradient is developed with a concentration gradient of an ingredient of an active material layer of the secondary cell electrode.

40. A complex cell comprising a plurality of secondary cells according to  
5 claim 1, connected d to each other.

41. A complex cell comprising a plurality of secondary cells fabricated by the fabrication method of claim 14, connected to each other.

42. A vehicle including a secondary cell according to claim 1.

43. A vehicle including a secondary cell fabricated by the fabrication  
10 method of claim 14.

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 2003-031261

(43) Date of publication of application : 31.01.2003

(51) Int.CI.

H01M 10/40  
H01M 4/02  
H01M 4/48  
H01M 4/58  
H01M 4/66

(21) Application number : 2001-217578

(71) Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD

(22) Date of filing : 18.07.2001

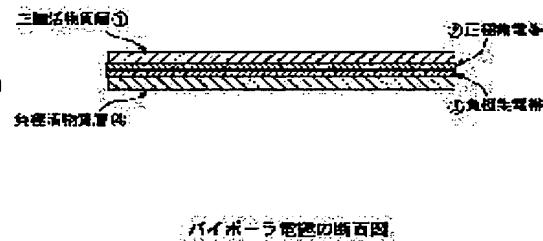
(72) Inventor : HAMADA KENJI  
KAMIMURA RYUZO  
TAKAHASHI YUKINORI  
OSAWA YASUHIKO

## (54) BIPOLAR BATTERY

### (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an electrode for a bipolar battery having a structure composed of highly cross-linked polymers in a polymer solid electrolyte in an electrode layer by adequately progressing a cross-linking reaction in a negative electrode, having high strength and excellent reactivity of a battery reaction, and to provide a bipolar battery using the electrode.

**SOLUTION:** This bipolar battery has a structure in which a positive electrode layer having a polymer solid electrolyte obtained by cross-linking is formed on one surface of a collector, a negative electrode layer having a polymer solid electrolyte obtained by cross-linking is formed on the other surface thereof, and a plurality of bipolar electrodes having the positive and negative layers are stacked via a polymer solid electrolyte layer. At least the surface on the negative electrode side of the collector is formed of a material selected from nickel or a nickel alloy.



バイポーラ電池の断面図

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-31261

(P2003-31261A)

(43) 公開日 平成15年1月31日 (2003.1.31)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 01 M 10/40  
4/02  
4/48  
4/58  
4/66

識別記号

F I

H 01 M 10/40  
4/02  
4/48  
4/58  
4/66

テマコード(参考)

B 5 H 0 1 7  
B 5 H 0 2 9  
5 H 0 5 0

A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願2001-217578(P2001-217578)

(22) 出願日

平成13年7月18日 (2001.7.18)

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72) 発明者 濱田 謙二

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
自動車株式会社内

(72) 発明者 上村 隆三

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
自動車株式会社内

(74) 代理人 100105153

弁理士 朝倉 哲 (外1名)

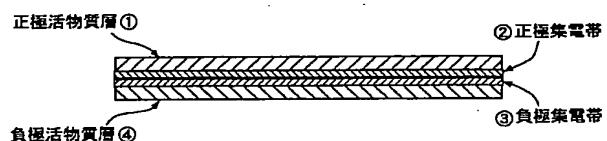
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バイポーラ電池

(57) 【要約】

【課題】 負極での架橋反応を十分進行させて、電極層内の高分子固体電解質の高分子が架橋した構造で、強度が大きく、しかも電池反応の反応性に優れたバイポーラ電池用電極と、それを用いてなるバイポーラ電池を提供すること。

【解決手段】 1枚の集電体の片面に、架橋して形成した高分子固体電解質を有する正極層を形成し、他方の片面に架橋して形成した高分子固体電解質を有する負極層を形成し、この正負極層を有したバイポーラ電極を高分子固体電解質層を介して複数個積層した構造を有するバイポーラ電池において、集電体の少なくとも負極側の面がニッケルあるいはニッケル合金から選ばれる材質であることとした。



バイポーラ電極の断面図

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 1枚の集電体の片面に、架橋して形成した高分子固体電解質を有する正極層を形成し、他方の片面に架橋して形成した高分子固体電解質を有する負極層を形成し、この正負極層を有したバイポーラ電極を高分子固体電解質層を介して複数個積層した構造を有するバイポーラ電池において、集電体の少なくとも負極側の面がニッケルあるいはニッケル合金から選ばれる材質であることを特徴とするバイポーラ電池。

【請求項2】 請求項1に記載のバイポーラ電池において、負極の活物質が充放電でリチウムを出し入れできる遷移金属酸化物あるいは、遷移金属とリチウムの複合酸化物であることを特徴とするバイポーラ電池。

【請求項3】 請求項2に記載のバイポーラ電池において、遷移金属がチタンであることを特徴とするバイポーラ電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電解質として高分子電解質を用いて構成したバイポーラ電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、電気自動車などの大容量電源として、高エネルギー密度、高出力密度が達成できるリチウムイオン二次電池が開発されてきた。リチウムイオン二次電池の基本構成は、アルミニウム集電体にコバルト酸リチウムなどの正極活物質とアセチレンブラックなどの導電助剤をバインダーを用いて塗布した正極と、銅集電体にカーボン微粒子をバインダーを用いて塗布した負極を、オレフィン系の多孔質膜セパレーターを介して配置し、これにLiPF<sub>6</sub>等を含む非水電解液を満たしたものとなっている。

【0003】 電気自動車等へ適用する場合には、この構成の単電池(セル)を直列接続して、電池モジュール単位、更にモジュールを直列接続して組電池を構成して用いる。電池のエネルギー密度、出力密度の観点からは、このセル間接続、モジュール間接続の接続抵抗的、空間的、重量的改良が望まれる。

【0004】 最近、このセル間接続の抵抗低減が可能でコンパクト化が期待できるバイポーラ電極ユニットを採用了した電池の提案がなされた。例えば、特開平8-7926号公報に記載の技術では、集電体に2種類の金属箔を圧延加工したいわばクラッド材を用いて、電解質に液体を用いている。この従来技術では電解質に液体を用いているため、各セル単位での密閉シールが不可欠であり、セル間の液絡がおこる可能性がある。この液絡の問題を解決するために、特開2000-100471号公

報に記載の技術では、バイポーラ電極ユニットを用いた積層型の電池において、正極と負極の間の電解質に固体電解質を用いる提案がなされている。固体電解質の定義は、必ずしも統一されているわけではなく、溶液を含む高分子ゲル電解質をも含めことがある。高分子ゲル電解質の場合には、正極層内部や負極層内部に電解質を含まない構成でも、セパレーター層に高分子ゲル電解質膜を用いれば、この膜内部の電解液が正極層内、負極層内へしみこむので電池として機能する。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、高分子ゲル電解質を用いた積層型のバイポーラ電池では、単セル間密閉シールを設けないと電池が高温にさらされた場合などには液体がじみ出で液絡がおこる恐れがある。このため、バイポーラ電池用の電解質には、溶液を実質的に含まない全固体タイプのもの（以下全固体高分子電解質ということにする）がよいと考えられる。この全固体高分子電解質を用いて電池を構成するためには、セパレーター層ばかりではなく、正極層内部及び負極層内部にも電解質を含ませた方が反応性がよくなると考えられる。この全固体高分子電解質を含ませた構造の正負極層を形成する方法としては例えば次のような方法がある。すなわち、電極活物質、架橋性基を有する高分子、リチウム塩、溶媒と共に必要により熱重合開始剤を加えてスラリーを調製し、これを集電体上に塗布して熱架橋等により架橋し、真空下加熱乾燥して溶媒を除くことによって製造する方法である。

【0006】 この高分子電解質を含ませた構成の負極層を製造する場合、集電体として溶液型のリチウムイオン電池から類推しやすいアルミニウムと銅のクラッド材の箔を用い、この銅側の上に負極層を熱架橋で形成しようとすると、活物質の種類や架橋反応を引き起こす重合開始剤の種類にもよるが、架橋反応が進行しにくいという問題点があった。

【0007】 本発明はこの問題点に鑑み、負極での架橋反応を十分進行させて、電極層内の高分子固体電解質の高分子が架橋した構造で、強度が大きく、しかも電池反応の反応性に優れたバイポーラ電池用電極と、それを用いてなるバイポーラ電池を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために鋭意検討した結果、本発明では、1枚の集電体の片面に架橋して形成した高分子固体電解質を有する正極層を形成し、他方の片面に架橋して形成した高分子固体電解質を有する負極層を形成し、この正負極層を有したバイポーラ電極を高分子固体電解質層を介して複数個積層した構造を有するバイポーラ電池において、集電体の少なくとも負極側の面がニッケルあるいはニッケル合金から選ばれる材質とすることによって電極層内部に架橋した高分子固体電解質を含む電極を構成できるようにするこ

とで、バイポーラ電池を構成できるようにした。ここで負極の活物質は、充放電でリチウムを出し入れできる遷移金属酸化物あるいは、遷移金属とリチウムの複合酸物であることがより好ましい。また、ここでいう遷移金属としてはチタンが更に好ましい。

#### 【0009】

【発明の作用】本発明によれば、1枚の集電体の両側に正負極層を備えたバイポーラ電極を、電極(活物質)層内部にも架橋して形成した高分子固体電解質を有する構成とすることが可能となり、それにより電極の反応性と強度の向上を図ることができる。このバイポーラ電極を用いることにより、単セル間での液絡がおこらない充放電特性に優れたコンパクトなバイポーラ積層電池を構成できるので、電池の高エネルギー密度化及び高出力密度化を図れ、産業に寄与するところ大である。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を図面に基づいて説明する。

【0011】図1はバイポーラ電極の断面図である。図に示したように、バイポーラ電極の構造は、1枚の集電体の片面に正極活物質層①を設け、もう一方の面に負極活物質層④を設け、高分子固体電解質層⑤を挟みこれら活物質層が対向するようになっている。正極活物質層①、負極活物質層④はそれぞれ層内に架橋して形成した高分子固体電解質を含んでいる。この高分子固体電解質は、リチウム塩と極性基を含む高分子からなり、これが電解液系電池での電解液とバインダーの役目を担う。電極活物質層内でのイオンの移動をスムーズにするためには、活物質層内の空隙をこの高分子固体電解質が満たすように充填するのが好ましい。

【0012】電極活物質層内での高分子固体電解質の最適充填割合は、電池の使用目的(高出力用か高エネルギー用かなど)、イオン伝導度によって変わるが、少なすぎると電極内でのイオン伝導抵抗とイオンの拡散抵抗が大きくなり、あまり多すぎると構成する電池のエネルギー密度が低下してしまう。現状の高分子電解質のイオン伝導度のレベル( $10^{-5} \sim 10^{-4}$  S/cm)だと、反応性を優先する電池では、導電助材を多めにしたり、活物質のかさ密度を下げて活物質微粒子間の電子伝導抵抗は低く保ち、同時に空隙部を増やし、そこに高分子電解質を充填した構造として高分子電解質相の割合を高めるのがよい。別途実施した電極の相対エネルギー密度と電極活物質層内での高分子電解質相の体積分率の関係を概念的に図2に示した。ここでピークの位置は、温度が上昇し、イオン伝導度が上がると左上に移動していく。

【0013】本発明で高分子電解質層⑤に用いる高分子としては、例えばポリエチレンオキシド(P EO)、ポリプロピレンオキシド(P PO)及びこれらの共重合体系高分子で、分子内に架橋性の炭素—炭素の二重結合を持った原料高分子とリチウム塩をNMPのような溶媒に溶解させてスペーザーで厚さを決めた光透過性のギャップに流し込み紫外線を照射して架橋させて薄膜を作製できるがこの方法に限られるわけではない。放射線重合、電子線重合、熱重合法に

分子が利用できるがこれに限られるわけではない。この種のポリアルキレンオキシド系高分子は、LiBF<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>などのリチウム塩をよく溶解できるうえ、架橋構造とすることで機械的特性もよい。

【0014】本発明に使用するバイポーラ電極を構成するためには、上記のような原料高分子と、負極活物質、導電助材、リチウム塩、溶媒と少量のアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)等の熱重合開始剤からスラリーを調製し、これを集電体に塗布して加熱して電極層を作製し、更に別の正極層をこの集電体の他方の面に同様にして形成する。正極層と負極層の形成の順序は逆でもよい。

【0015】本発明で用いることのできる集電体②、③としては、ニッケル材(負極側③)とアルミニウム材(正極側②)から圧延加工で製造したクラッド材の箔が好ましく使える。また、ニッケル箔にアルミニウムを溶射した材料、蒸着した材料も使用することができる。材料の表面状態によりロールプレスをかけて用いてもよい。アルミニウム箔にニッケルをめっきして用いてもよい。さらにニッケルのかわりにニッケル合金を用いてもよい。この種の多層構造の材料の他、一枚のステンレスの箔を集電体として用いることもできる。また、用いる正極活物質の反応電位が低ければニッケル箔でもよい。ここで、集電体の負極側の面の材質はニッケル、及びステンレスなどのニッケル系合金であることが必要である。

【0016】正極活物質としては、例えスピネルLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>があるがこれに限られるわけではない。スピネルLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の他、溶液系のリチウムイオン電池で使用される遷移金属とリチウムの複合酸化物なら使用できるが、微粒子の粒径は電池の電極抵抗を低減するために通常の溶液タイプのリチウムイオン電池で使用されるものより小さいものを使用するのがよい。この他、LiFePO<sub>4</sub>などの遷移金属とリチウムのリン酸化合物、硫酸化合物も使用することができる。

【0017】負極活物質としては、溶液タイプのリチウムイオン電池で用いられる材料を使用できるが、高分子固体電解質での反応性の観点からは充放電でリチウムを出し入れできる遷移金属酸化物あるいは、遷移金属とリチウムの複合酸化物がよく、チタンの酸化物、チタンとリチウムとの複合酸化物が好ましく使用できる。

【0018】高分子電解質膜は、前記と同様例えばポリエチレンオキシド(P EO)、ポリプロピレンオキシド(P PO)及びそれらの共重合体系高分子で、分子内に架橋性の炭素—炭素の二重結合を持った原料高分子とリチウム塩をNMPのような溶媒に溶解させてスペーザーで厚さを決めた光透過性のギャップに流し込み紫外線を照射して架橋させて薄膜を作製できるがこの方法に限られるわけではない。放射線重合、電子線重合、熱重合法に

よっても高分子電解質膜を作製できる。紫外線重合の場合には適当な光重合開始剤を用い、熱重合法の場合にも熱重合開始剤を用いてよい。溶解させるリチウム塩としては、LiBF<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>及びこれらの2種以上の混合物などを使用できるが、これらに限られるわけではない。

【0019】以上のようにして作製したバイポーラ電極と高分子電解質膜を高真空下で十分加熱乾燥してから、それを適当なサイズに複数個切りだし、それらを高分子電解質膜を介在させて挟んで貼り合わせることによって積層電池を作製できる。

【0020】(実施例)以下、本発明の実施例と比較例を説明する。高分子電解質としては、文献の方法に従つて合成したポリエーテル形のネットワーク高分子原料を用い(J.Electrochem.Soc.,145(1998)1521.)、リチウム塩としては、LiN(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(以後これをBETIと略する)を用いた。正極材料には、平均粒子径2μmのスピネルLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を用いた。ここでは、負極活物質にLi<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>を用いるが、この二次粒子の平均粒径は10μmで、0.2~0.5μmの一次粒子がいくらかネッキングした構造になっていた。

【0021】(実施例1)まず、高分子電解質膜の作製は、次のように行った。上記の高分子原料を53重量%、リチウム塩としてBETIを26重量%、光重合開始剤としてベンジルジメチルケタールを高分子原料の0.1重量%加えて、溶媒としてNMP(N-メチル-2-ピロリドン)を21重量%用いて溶液を調製し、100μm厚さのテフロン(登録商標)スペーサーを用いて、ガラス基板間にこの粘性の高い溶液を満たし、紫外線を20分間照射して光重合(架橋)した。膜を取り出して、真空容器に入れて90℃にて12時間高真空下で加熱乾燥して溶媒を除いた膜を作製した。得られた膜は、弹性にとみ、粘着性が強かった。

【0022】次に、Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>負極の作製を次のように行った。この電極活物質28重量%、アセチレンブラック3重量%、上記の高分子原料を17重量%、BETIを8重量%、熱重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを高分子原料の0.1重量%加え、これに溶媒としてNMPを44重量%加えて十分に攪拌してスラリーを調製し、ニッケル層とアルミニウムの層の厚さがそれぞれ20μmのクラッド材上のニッケル層側にコーティングして、真空乾燥機にて110℃で2時間以上加熱乾燥して負極を作製した。

【0023】次に、この電極の集電体のアルミニウム側にLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>正極層を作製する。29重量%の平均粒径2μのLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、8.7重量%のアセチレンブラック、17重量%の上記高分子原料、BETIを7.3重量%、熱重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを高分子原料の0.1重量%加え、これに溶媒としてNMPを41重量%加えて十分に攪拌してスラリーを調製し、この電極の集電体の

アルミニウム側の上にコーティングして、真空乾燥機にて110℃で2時間以上加熱乾燥して正極を作製した。作製したバイポーラ電極は、残留溶媒を十分に除くため使用前に真空容器に入れて90℃にて12時間高真空下で加熱乾燥した。

【0024】電池の作製はアルゴン雰囲気のグローブボックス内で行った。バイポーラ電極をφ17mm、電解質膜をφ19mmで切りだし、これらを交互に重ねて貼り合わせて(図面3のような断面構造にして)、正極側の端は上記集電体に正極層のみを形成した電極を貼りつけ、負極側の端は、負極層のみを形成した電極を貼りつけ、両端からSUSのロッドで押し付けて5つの電池を直列に接続した積層電池を構成し、充放電特性を23℃にて評価した。充放電評価は、上限電圧13.5Vで、0.1C(正極しほみ容量換算)の定電流一定電圧で12時間充電し、0.1Cにて定電流で5Vまで放電した。

【0025】(実施例2)実施例1において、集電体を厚さ20μmのニッケル箔上にアルミニウムを10μm溶射して製造した集電体を用いた以外は実施例1と同様にして電池を構成して、同様な評価を行った。

【0026】(実施例3)実施例1において、集電体を厚さ20μmのニッケル箔上にアルミニウムを2μm蒸着して製造した集電体を用いた以外は実施例1と同様にして電池を構成して、同様な評価を行った。

【0027】(実施例4)実施例1において、集電体を厚さ20μmのSUS316Lにした以外は実施例1と同様にして電池を構成して、同様な評価を行った。

【0028】(比較例1)実施例1において、集電体を厚さ20μmの銅の層と厚さ20μmのアルミニウムからなるクラッド材の集電体を用いた以外は実施例1と同様にして電池を構成して、同様な評価を行った。

【0029】以上の実施例と比較例において得られた結果を表1にまとめた。正極活物質層は、どの場合にも架橋反応が良好に進行した。負極については、集電体の材質を銅にした場合には負極活物質層が固まらず電池を構成できなかった。他方、集電体の材質をニッケル及びニッケル合金にした場合には、架橋反応が良好に進行し電池を構成でき、充放電できることを確認できた。

(1)「正極の架橋性」、「負極の架橋性」の項目の判断基準は、「加熱処理により架橋反応が進行し、活物質が電極からばらけ落ちないこと。(実際に使用している判定基準は、架橋後の電極をエタノール等の溶媒に浸漬して、ガラス棒等でこすってもばらけないこと。)」

(2)「電池の充放電特性」の項は、10回以上安定に充放電できること。」

(3)総合評価は、もちろん「正極の架橋性、負極の架橋性、電池の充放電特性が全て○であること。」測定結果を表1に示す。

【表1】

実験	負極側 集電帶材料	正極側 集電帶材料	熱重合 開始剤	正極の 架橋性	負極の 架橋性	電池の 充放電特性	総合評価
実施例1	Ni(クラッド材)	Al(クラッド材)	AIBN	○	○	○	○
実施例2	Ni(箔)	Al(溶射)	AIBN	○	○	○	○
実施例3	Ni(箔)	Al(蒸着)	AIBN	○	○	○	○
実施例4	SUS304(箔)	Al(溶射)	AIBN	○	○	○	○
実施例5	SUS316(箔)	SUS316(箔)	AIBN	○	○	○	○
比較例1	Cu(クラッド材)	Al(クラッド材)	AIBN	○	×	電池を構成 できず	×
比較例2	Cu(クラッド材)	Al(クラッド材)	BP	○	×	電池を構成 できず	×
比較例3	Al(箔)	Al(箔)	AIBN	○	○	×	×

AIBN : アソビスイソブチロニトリル

BP : ベンゾイルパーオキサイド

正極活物質 : LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>負極活物質 : Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>

【発明の効果】本発明によれば、1枚の集電体の両側に正負極層を備えたバイポーラ電極を、電極(活物質)層内部にも架橋して形成した高分子固体電解質を有する構成とでき、それにより電極の反応性と強度を向上できる。このバイポーラ電極を用いることにより、単セル間での液絡が起こらない充放電特性に優れたコンパクトなバイポーラ積層電池を構成できるので、電池の高エネルギー密度化及び高出力密度化を図れ、産業に寄与するところ大である。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】バイポーラ電極を表す断面図である。

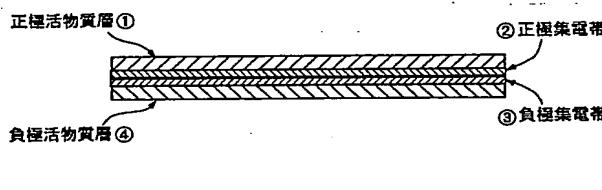
【図2】電極のエネルギー密度と高分子電解質相の体積分率の関係を表す図である。

【図3】バイポーラ積層電池を表す断面図である。

## 【符号の説明】

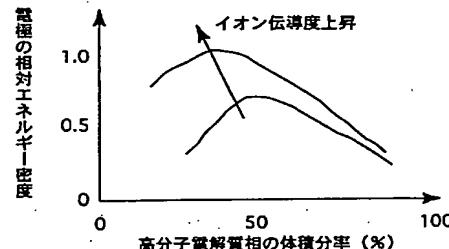
- ① 正極集電体
- ② 正極
- ③ 固体電解質
- ④ 負極
- ⑤ 負極集電体

【図1】

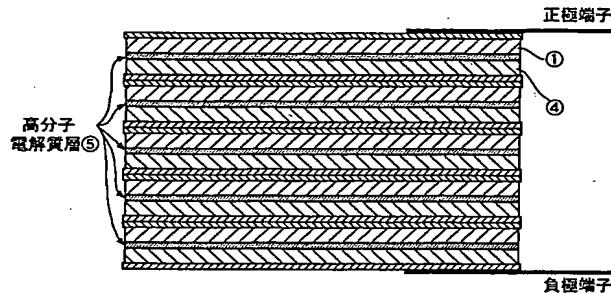


バイポーラ電極の断面図

【図2】

電極のエネルギー密度と高分子電解質相の  
体積分率の関係の概要図

【図3】



バイポーラ積層電池の断面図

フロントページの続き

(72)発明者 高橋 幸徳  
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
自動車株式会社内

(72)発明者 大澤 康彦  
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
自動車株式会社内

F ターム(参考) 5H017 AA03 AS03 BB06 EE04 EE05  
HH01 HH03 HH08  
5H029 AJ02 AJ03 AJ11 AK01 AK03  
AL02 AL03 AM07 AM16 BJ06  
BJ17 CJ06 DJ07 DJ16 DJ17  
EJ01  
5H050 AA02 AA08 AA14 BA18 CA01  
CA09 CB02 CB03 DA04 DA06  
FA03 FA17 FA19 GA08

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-115179  
 (43)Date of publication of application : 21.06.1985

(51)Int.CI. H01M 10/40

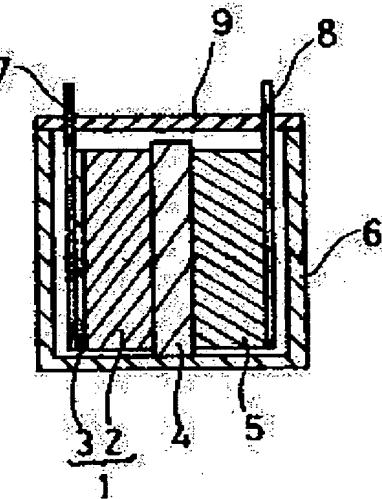
(21)Application number : 58-222363 (71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD  
 (22)Date of filing : 26.11.1983 (72)Inventor : IKEDA KONOSUKE  
 IGUCHI HIROSHI

## (54) BATTERY

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To achieve an increased battery performance by enhancing the reactivity and improving the current-collecting effect of an organic polymer electrode by making the reactive area of the organic polymer electrode to have a low density and making its non-reactive area to have a high density and attaching a current collector to the non-reactive area.

**CONSTITUTION:** In a battery constituted by using an organic polymer such as polyacetylene or polyphenylene for at least one of the electrodes, an organic polymer electrode 1 consists of a low-density area 2 reactive with a counter electrode 5 and a high-density area non-reactive with the electrode 5. A current collector 7 is attached to the non-reactive area 3. As a result, a large surface area of the reactive area 2 contributes to the reaction. Besides, the area to which the current collector 7 is attached has a high electric conductivity and a superior current-collecting effect, thereby increasing the performance of the battery.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-115179

⑬ Int.Cl.  
H 01 M 10/40

識別記号 庁内整理番号  
8424-5H

⑭ 公開 昭和60年(1985)6月21日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全2頁)

⑮ 発明の名称 電池

⑯ 特願 昭58-222363

⑰ 出願 昭58(1983)11月26日

⑱ 発明者 池田 宏之助 守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内  
⑲ 発明者 井口 博 守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内  
⑳ 出願人 三洋電機株式会社 守口市京阪本通2丁目18番地  
㉑ 代理人 弁理士 佐野 静夫

明細書

1. 発明の名称 電池

2. 特許請求の範囲

① ポリアセチレン或いはポリフェニレンなどの有機重合体を少なくとも一方の電極に用いるものであって、前記有機重合体電極は対極との反応面側が低密度、非反応面側が高密度に構成されていると共に前記非反応面側に集電体が取付けられていることを特徴とする電池。

3. 発明の詳細な説明

(イ) 産業上の利用分野

本発明はポリアセチレン或いはポリフェニレンなどの有機重合体を少なくとも一方の電極に用いる電池に係り、特に有機重合体電極の改良に関するものである。

(ロ) 従来技術

近年、ポリアセチレンやポリフェニレンなどの有機重合体を少なくとも一方の電極として用いる電池が提案され(特開昭56-136469号公報に詳しい)、そしてこの有機重合体を用いた電池によれ

ば軽量で且エネルギー密度の高い二次電池が得られるという利点を有するため特に注目されている。

ところで有機重合体電極の反応形体は有機重合体内にイオン種が出入するものであるために密度的には低密度の方が反応に寄与する面積が大となり利点を有するものの、一方集電効果について云えば高い電子導通性を有する高密度の有機重合体で電極を構成しこの電極に集電体を取付ける構造とした方が好ましい。

(ハ) 発明の目的

本発明は前述したように有機重合体を電極として用いる場合の問題点に鑑み、有機重合体電極の反応性を向上させると共に集電効果を改善して電池性能を向上させることを目的とする。

(ニ) 発明の構成

本発明は上記目的を達成すべくなされたものにしてその要旨とするところは、ポリアセチレン或いはポリフェニレンなどの有機重合体を少なくとも一方の電極に用いるものであって、前記有機重

合体電極は対極との反応面側が低密度、非反応面側が高密度に構成されていると共に前記非反応面側に集電体が取付けられていることを特徴とする電池にある。

#### (ホ) 実施例

電極としてのポリアセチレンフィルムは次のようにして作成される。

即ち、ガラス基板表面にジーグラー触媒溶液を塗布し、ついで上記基板を収納せる容器内を真空中にしたのちアセチレンガスを導入して重合反応させ基板表面にポリアセチレンフィルムを形成させるのである。ポリアセチレンフィルムの形成時にアセチレンガスの圧力、流量を変えることにより密度を変化させることができる。

本実施例で用いたポリアセチレンフィルムは厚み約0.1mmであり、平均密度0.5g/cm<sup>3</sup>の低密度域の反応面側厚みが約0.09mm、平均密度0.9g/cm<sup>3</sup>の高密度域の非反応面側厚みが約0.01mmであった。

そして、電池組立に際しては第1図に示す如く

合体が低密度域の反応面側と、高密度域の非反応面側とに密度分布され非反応面側に集電体を取付た構成となっているため、反応面側は反応に寄与する面積が大であると共に集電体を取付する部分は高い電子導通性を有し集電効果が良好であるので電池性能の向上が計れるものであり、その工業的価値は極めて大である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明電池の縦断面図、第2図は本発明電池(A)と比較電池(B)との電圧-電流特性比較図を夫々示す。

(1)…有機重合体よりなる正極、(2)…低密度域の反応面側、(3)…高密度域の非反応面側、(4)…セバレータ、(5)…リチウム負極、(6)…電槽、(7)…正極集電体、(8)…負極集電体、(9)…電槽蓋。

出願人 三洋電機株式会社

代理人 弁理士 佐野静夫

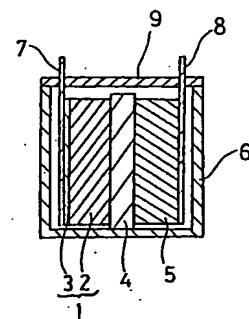
このポリアセチレンフィルムを1cm<sup>2</sup>角に切断したる正極(1)の反応面側(2)にポリプロピレン不織布よりなるセバレータ(4)を介してリチウム板よりなる負極(5)を配置し電槽(6)内に組込む。尚、(7)は正極(1)の非反応面側(3)に取付けた正極集電体、(8)は負極集電体、(9)は電槽蓋である。そして電解液としてはプロピレンカーボネートに過塩素酸リチウムを1モル/L溶解させたものを用いた。

第2図は本発明電池組立後、充電々流1mA/cm<sup>2</sup>で約8分間充電してポリアセチレン電極にC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>を約2%ドーピングしたのちの電圧-電流特性図を示し、図中(A)が本発明電池の特性であり、(B)は平均密度約0.6g/cm<sup>3</sup>で一様なポリアセチレンフィルムを正極に用いる以外、他は本発明電池と同一の比較電池の特性である。第2図より本発明電池は比較電池に比して電池性能が改善されているのがわかる。

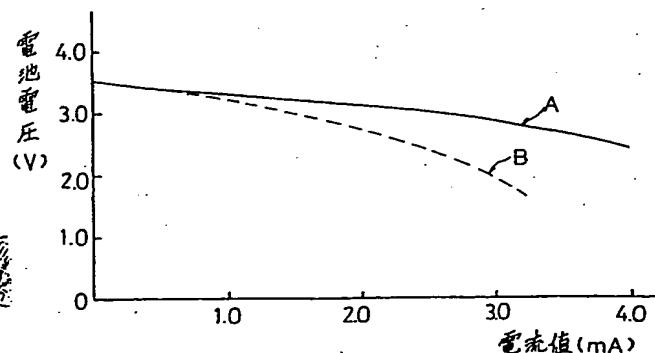
#### (ヘ) 発明の効果

本発明電池によれば、電極として用いる有機重

第1図



第2図



# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-307716

(43)Date of publication of application : 02.11.2001

(51)Int.CI.

H01M 4/02  
H01G 9/058  
H01M 4/04  
H01M 4/62  
H01M 10/40  
// H01M 6/16

(21)Application number : 2001-040475

(71)Applicant : NISSHINBO IND INC  
ITOCHU CORP

(22)Date of filing : 16.02.2001

(72)Inventor : SATO TAKAYA  
SHIMIZU TATSUO

(30)Priority

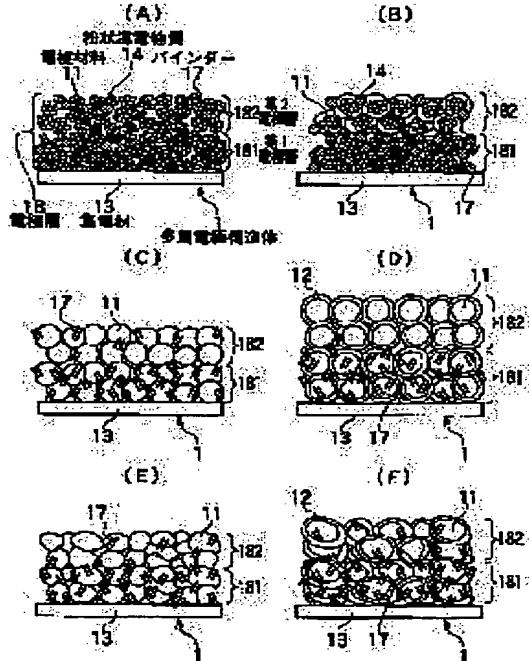
Priority number : 2000038744 Priority date : 16.02.2000 Priority country : JP

## (54) MULTILAYER ELECTRODE STRUCTURE, BATTERY USING THE SAME, ELECTRICAL DOUBLE LAYER CAPACITOR, AND THEIR MANUFACTURING METHODS

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a multilayer electrode structure, a battery, and an electrical double layer capacitor, which have a good adhesion and a low resistance.

**SOLUTION:** A first electrode layer, which is arranged to be in contact with a collector material of a multilayer electrode structure, a battery using the same structure and an electrical double layer capacitor, and a second electrode layer arranged on the first electrode layer have different compositions of matter or different compounding ratios from each other.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-307716  
(P2001-307716A)

(43)公開日 平成13年11月2日 (2001.11.2)

(51)Int.Cl.  
H 01 M 4/02  
H 01 G 9/058  
H 01 M 4/04  
4/62  
10/40

識別記号

F I  
H 01 M 4/02  
4/04  
4/62  
10/40  
6/16

テマコード(参考)  
B  
A  
Z  
Z  
Z

審査請求 未請求 請求項の数17 O.L (全14頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-40475(P2001-40475)  
(22)出願日 平成13年2月16日 (2001.2.16)  
(31)優先権主張番号 特願2000-38744(P2000-38744)  
(32)優先日 平成12年2月16日 (2000.2.16)  
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000004374  
日清紡績株式会社  
東京都中央区日本橋人形町2丁目31番11号  
(71)出願人 000000147  
伊藤忠商事株式会社  
大阪府大阪市中央区久太郎町四丁目1番3号  
(72)発明者 佐藤貴哉  
東京都足立区西新井栄町1-18-1 日清紡績株式会社東京研究センター内  
(74)代理人 100082418  
弁理士 山口 朔生 (外1名)

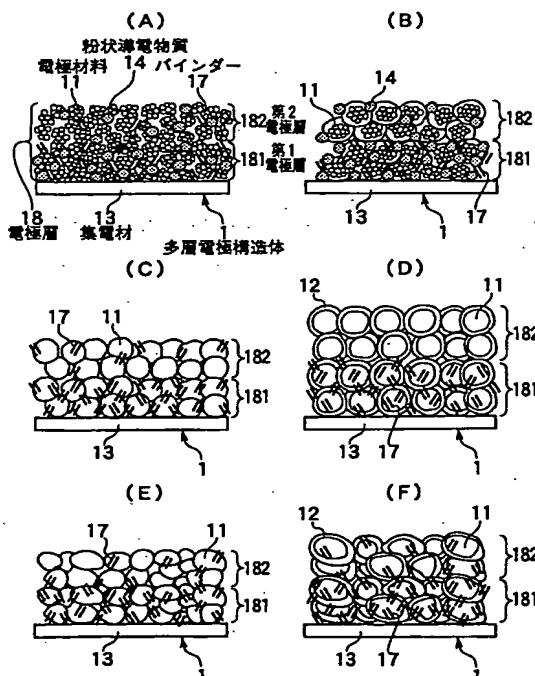
最終頁に続く

(54)【発明の名称】多層電極構造体、それを用いた電池、電気二重層キャパシター及びそれらの製造方法

(57)【要約】

【課題】付着性がよく、抵抗が低い多層電極構造体、電池及び電気二重層キャパシターを得ること。

【解決手段】集電材に接して配置された第1電極層と、第1電極層上に配置された第2電極層は、異なる物質組成或は異なる配合比とする多層電極構造体、この多層電極構造体を使用した電池、及び電気二重層キャパシター。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料とを有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体であって、  
集電材に接して配置された第1電極層と、第1電極層上に配置された第2電極層は、異なった物質組成或は異なった配合比とすることを特徴とする多層電極構造体。  
【請求項2】少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料とを有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体であって、  
集電材に接して配置された第1電極層のバインダーは、第1電極層上に配置された第2電極層に比べ、接着力が強いことを特徴とする多層電極構造体。

【請求項3】少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料と粉状導電物質を有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体であって、  
集電材に接して配置された第1電極層は、第1電極層上に配置された第2電極層に比べ、導電率が高いことを特徴とする多層電極構造体。

【請求項4】請求項1～請求項3のいずれかに記載の多層電極構造体において、  
少なくとも1層の電極層の電極材料は、イオン導電性ポリマーで被着してあることを特徴とする多層電極構造体。

【請求項5】請求項1～請求項3のいずれかに記載の多層電極構造体において、  
第1電極層以外の少なくとも1層の電極層の高分子バインダーは、フィブリル化し易いバインダーポリマーを使用することを特徴とする多層電極構造体。

【請求項6】少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料と粉状導電物質を有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体を電極とし、電極間に電解質を配置した電池であって、  
集電材に接して配置された第1電極層は、第1電極層上に配置された第2電極層に比べ、バインダーの接着力が強く、導電率が高いことを特徴とする電池。

【請求項7】請求項6に記載の電池であって、  
電解質と同一の、又は親和性の高いバインダーを電解質と接する電極層に使用することを特徴とする電池。

【請求項8】少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料と粉状導電物質を有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体を電極とし、電極間に電解質を配置した電気二重層キャパシターであって、  
集電材に接して配置された第1電極層は、第1電極層上に配置された第2電極層に比べ、バインダーの接着力が強く、導電率が高いことを特徴とする電気二重層キャパシター。

【請求項9】請求項8に記載の電気二重層キャパシターであって、  
電解質と同一の、又は親和性の高いバインダーを電解質

と接する電極層に使用することを特徴とする電気二重層キャパシター。

【請求項10】少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料とを有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体の製造方法であって、  
高分子バインダーと電極物質と溶剤とを含む混合物を集電材に塗布し乾燥して第1電極層を形成し、  
高分子バインダーと電極物質と溶剤とを含む混合物を第1電極層の上に塗布して乾燥して第2電極層を形成して多層に電極層を積層し、  
第1電極層の結合力が第2電極層の結合力より強くなるように高分子バインダーを混合することを特徴とする多層電極構造体の製造方法。

【請求項11】少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料と粉状導電物質を有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体の製造方法であって、  
高分子バインダーと電極物質と溶剤と粉状導電物質とを含む混合物を集電材に塗布し乾燥して第1電極層を形成し、  
高分子バインダーと電極物質と溶剤と粉状導電物質とを含む混合物を第1電極層に塗布し乾燥して第2電極層を形成して多層に電極層を積層し、  
第1電極層の導電率が第2電極層の導電率より高導電率になるように粉状導電物質を混合することを特徴とする多層電極構造体の製造方法。

【請求項12】請求項10又は請求項11に記載の多層電極構造体の製造方法であって、  
第2電極層の高分子バインダーより結合力が強くなるように高分子バインダーと電極物質と溶剤とを混合した混合物を第2電極層の上に塗布して乾燥して第3電極層を作成して多層に電極層を積層することを特徴とする多層電極構造体の製造方法。

【請求項13】請求項10～請求項12のいずれかに記載の多層電極構造体の製造方法において、  
少なくとも1層の電極層の電極材料は、イオン導電性ポリマーで被着してあることを特徴とする多層電極構造体の製造方法。

【請求項14】請求項10～請求項13のいずれかに記載の多層電極構造体の製造方法であって、  
第1電極層以外の少なくとも1層の電極層の高分子バインダーは、フィブリル化し易いバインダーポリマーを使用することを特徴とする多層電極構造体の製造方法。

【請求項15】請求項10～請求項13のいずれかに記載の多層電極構造体の製造方法であって、  
第1電極層の粉状導電物質は、支持電解塩を含有することを特徴とする多層電極構造体の製造方法。

【請求項16】少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料と粉状導電物質を有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体を電極とし、電極間に電解質を配置した電池の製造方法であって、

高分子バインダーと電極物質と溶剤と粉状導電物質とを含む混合物を集電材に塗布し乾燥して第1電極層を形成し、  
高分子バインダーと電極物質と溶剤と粉状導電物質とを含む混合物を第1電極層の上に塗布して乾燥して第2電極層を形成して多層に電極層を積層し、  
第1電極層の結合力が第2電極層の結合力より強くなるように高分子バインダーを混合し、及び、第1電極層の導電率が第2電極層の導電率より高導電率になるように粉状導電物質を混合することを特徴とする電池の製造方法。

【請求項17】少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料と粉状導電物質を有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体を電極とし、電極間に電解質を配置した電気二重層キャパシターの製造方法であって、  
高分子バインダーと電極物質と溶剤と粉状導電物質とを含む混合物を集電材に塗布し乾燥して第1電極層を形成し、  
高分子バインダーと電極物質と溶剤と粉状導電物質とを含む混合物を第1電極層の上に塗布して乾燥して第2電極層を形成して多層に電極層を積層し、  
第1電極層の結合力が第2電極層の結合力より強くなるように高分子バインダーを混合し、及び、第1電極層の導電率が第2電極層の導電率より高導電率になるように粉状導電物質を混合することを特徴とする電気二重層キャパシターの製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多層電極構造体、それを用いた電池や電気二重層キャパシターの製造に関するものである。

##### 【0002】

【従来の技術】従来、電極構造体を製造する場合、電極材料、粉状導電物質、バインダー及び溶剤を含む混合物を集電材面に塗布し、一層の電極層を付着させて電極構造体を製造している。

##### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】<イ>本発明は、多層の電極層を有する多層電極構造体を製造することを目的とする。

<ロ>また、本発明は、付着性のよい多層電極構造体を得ることを目的とする。

<ハ>また、本発明は、抵抗が低い多層電極構造体を得ることを目的とする。

<ニ>また、本発明は、付着性がよく、抵抗が低い多層電極構造体を備えた電池や電気二重層キャパシターを得ることを目的とする。

##### 【0004】

【問題を解決するための手段】本発明は、少なくとも高

分子物質からなるバインダーと電極材料とを有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体であって、集電材に接して配置された第1電極層と、第1電極層上に配置された第2電極層は、異なった物質組成或は異なる配合比とすることを特徴とする多層電極構造体、又は、少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料とを有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体であって、集電材に接して配置された第1電極層のバインダーは、第1電極層上に配置された第2電極層に比べ、接着力が強いことを特徴とする多層電極構造体、又は、少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料と粉状導電物質を有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体であって、集電材に接して配置された第1電極層は、第1電極層上に配置された第2電極層に比べ、導電率が高いことを特徴とする多層電極構造体、又は、前記多層電極構造体において、少なくとも1層の電極層の電極材料は、イオン導電性ポリマーで被覆してあることを特徴とする多層電極構造体、又は、前記多層電極構造体において、第1電極層以外の少なくとも1層の電極層の高分子バインダーは、フイブリル化し易いバインダーポリマーを使用することを特徴とする多層電極構造体、又は、少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料と粉状導電物質を有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体を電極とし、電極間に電解質を配置した電池であって、集電材に接して配置された第1電極層は、第1電極層上に配置された第2電極層に比べ、バインダーの接着力が強く、導電率が高いことを特徴とする電池、又は、電池であって、電解質と同一の、又は親和性の高いバインダーを電解質と接する電極層に使用することを特徴とする電池、又は、少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料と粉状導電物質を有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体を電極とし、電極間に電解質を配置した電気二重層キャパシターであって、集電材に接して配置された第1電極層は、第1電極層上に配置された第2電極層に比べ、バインダーの接着力が強く、導電率が高いことを特徴とする電気二重層キャパシター、又は、電気二重層キャパシターであって、電解質と同一の、又は親和性の高いバインダーを電解質と接する電極層に使用することを特徴とする電気二重層キャパシター、又は、少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料を有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体の製造方法であって、高分子バインダーと電極物質と溶剤とを含む混合物を集電材に塗布し乾燥して第1電極層を形成し、高分子バインダーと電極物質と溶剤とを含む混合物を第1電極層の上に塗布して乾燥して第2電極層を形成して多層に電極層を積層し、第1電極層の結合力が第2電極層の結合力より強くなるように高分子バインダーを混合することを特徴とする多層電極構造体の製造方法、又は、少なくとも高分子物質から

なるバインダーと電極材料と粉状導電物質を有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体の製造方法であって、高分子バインダーと電極物質と溶剤と粉状導電物質とを含む混合物を集電材に塗布し乾燥して第1電極層を形成し、高分子バインダーと電極物質と溶剤と粉状導電物質とを含む混合物を第1電極層に塗布し乾燥して第2電極層を形成して多層に電極層を積層し、第1電極層の導電率が第2電極層の導電率より高導電率になるように粉状導電物質を混合することを特徴とする多層電極構造体の製造方法、又は、多層電極構造体の製造方法であって、第2電極層の高分子バインダーより結合力が強くなるように高分子バインダーと電極物質と溶剤とを混合した混合物を第2電極層の上に塗布して乾燥して第3電極層を作成して多層に電極層を積層することを特徴とする多層電極構造体の製造方法、又は、前記多層電極構造体の製造方法において、少なくとも1層の電極層の電極材料は、イオン導電性ポリマーで被着してあることを特徴とする多層電極構造体の製造方法、又は、前記多層電極構造体の製造方法であって、第1電極層以外の少なくとも1層の電極層の高分子バインダーは、フィブリル化し易いバインダーポリマーを使用することを特徴とする多層電極構造体の製造方法、又は、多層電極構造体の製造方法であって、第1電極層の粉状導電物質は、支持電解塩を含有することを特徴とする多層電極構造体の製造方法、又は、少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料と粉状導電物質を有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体を電極とし、電極間に電解質を配置した電池の製造方法であって、高分子バインダーと電極物質と溶剤と粉状導電物質とを含む混合物を集電材に塗布し乾燥して第1電極層を形成し、高分子バインダーと電極物質と溶剤と粉状導電物質とを含む混合物を第1電極層の上に塗布して乾燥して第2電極層を形成して多層に電極層を積層し、第1電極層の結合力が第2電極層の結合力より強くなるように高分子バインダーを混合し、及び、第1電極層の導電率が第2電極層の導電率より高導電率になるように粉状導電物質を混合することを特徴とする電池の製造方法、又は、少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料と粉状導電物質を有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体を電極とし、電極間に電解質を配置した電気二重層キャパシターの製造方法であって、高分子バインダーと電極物質と溶剤と粉状導電物質とを含む混合物を集電材に塗布し乾燥して第1電極層を形成し、高分子バインダーと電極物質と溶剤と粉状導電物質とを含む混合物を第1電極層の上に塗布して乾燥して第2電極層を形成して多層に電極層を積層し、第1電極層の結合力が第2電極層の結合力より強くなるように高分子バインダーを混合し、及び、第1電極層の導電率が第2電極層の導電率より高導電率になるように粉状導電物質を混合することを特徴とする電気二重層キャパシターの製造方法に

ある。

#### 【0005】

【発明の実施の形態】以下、図面を用いて本発明の実施の形態を説明する。

#### 【0006】<イ>多層電極構造体

多層電極構造体は、電解質を電極間に介在させた電気部品の電極に使用するものである。電気部品が電池の場合、多層電極構造体は、電解質のイオンとの間で電気の受け渡しができるものである。電気部品が電気二重層キャパシターの場合、多層電極構造体は、表面積の大きな高表面積材料と電解質との間で電気二重層を形成するものである。

【0007】図1に幾つかの多層電極構造体の例を示す。図1(A)は、電池の正電極として使用するものであり、集電材13の面に電極材料11である粉状電極活物質と粉状導電物質14とバインダー17(即ち、接着剤、結合剤)からなる電極層18が付着した電極構造体1である。電極層18は、多層になっており、図面では第1電極層181と第2電極層182からなり、第1電極層181は、第2電極層182より粉状導電物質14とバインダー17の濃度を大きくしてある。粉状電極活物質として、例えばLiCoO<sub>2</sub>が使用される。図1(B)は、図1(A)の電極材料11をイオン導電性ポリマー12で被着したものである。イオン導電性ポリマー12はバインダーの機能も有しているが、第1電極層181には、接着性を高めるためにバインダー17を混合してある。第1電極層181は、第2電極層182より粉状導電物質14の濃度を大きくしてある。図1(C)は、電池の負電極として使用するものであり、集電材13の面に電極材料11である粉状電極活物質とバインダー17からなる電極層18が付着した電極構造体1である。粉状電極活物質として、例えば黒鉛粉末が使用される。第1電極層181は、第2電極層182よりバインダー17の濃度を大きくしてある。図1(D)は、図1(C)の電極材料をイオン導電性ポリマー12で被着したものである。イオン導電性ポリマー12はバインダーの機能も有しているが、第1電極層181には、接着性を高めるためにバインダー17を混合してある。図1(E)は、電気二重層キャパシターの電極として使用するものであり、集電材13の面に電極材料11である高表面積材料とバインダー17からなる電極層18が付着した電極構造物1である。高表面積材料として、例えば活性炭素が使用される。第1電極層181は、第2電極層182よりバインダー17の濃度を大きくしてある。図1(F)は、図1(E)の粉状活性炭をイオン導電性ポリマー12で被着したものである。イオン導電性ポリマー12はバインダーの機能も有しているが、第1電極層181には、接着性を高めるためにバインダー17を混合してある。なお、イオン導電性ポリマーで被着した電極材料は、後で詳述する。

## 【0008】&lt;ロ&gt;多層電極

多層電極は、特性を異ならせて複数層を重ね合わせたものである。特性を異ならせる方法は、種々あり、第1図(A)～(F)の他に、配合される物質の配合比や種類を変えて行う。

【0009】図2(A)～(B)は、電極材料として粉状電極活物質を使用し、粉状電極活物質をイオン導電性ポリマー12で被着したものと被着しないものを第1電極層と第2電極層に用いた例である。図2(C)～(D)は、電極材料として活性炭を使用し、活性炭をイオン導電性ポリマー12で被着したものと被着しないものを第1電極層と第2電極層に用いた例である。

【0010】また、第2電極層にバインダーとしてフィブリル化し易いバインダーポリマーを使用すると、バインダーの量が少なくて電極材料や粉状導電物質を結合することができる。ただ、フィブリル化し易いバインダーポリマーは、集電材には結合力が弱いので、第1電極層以外に使用する。

【0011】また、電極層に支持電解塩を含有させると、Liイオン密度が多くなり、Liイオンの伝達速度が速くなる。特に、第1電極層に入れると、第1電極層のLiイオンの移動が第2電極層に容易に伝達される。

【0012】また、多層電極構造体を電池や電気二重層キャパシターなどに使用する際、電解質に接する電極層には、この電解質と同じポリマー又は親和性の高いバインダーポリマーを使用すると良い。例えば、第2電極層の上に第3電極層を配置し、第3電極層に電解質と同じポリマー又は親和性の高いバインダーポリマーを使用すると良い。

【0013】また、集電材に強固に接着するバインダーポリマーを使用したり、各層毎に粉状導電物質の種類を変えたり、粉状電極活物質の平均粒径を変えたり、イオン導電性のバインダーポリマーを使用したり、電解質として用いられるイオン導電性ポリマーを使用したり、種々の方法で多層の特性を変えることができる。

【0014】<ハ>多層電極構造体の製造方法  
図3は、多層電極構造体の製造方法の例を示すものである。多層電極構造体1は、電極材料11、粉状導電物質14、バインダー17と溶剤19を混合器3で混合してスラリー化して混合物31とする。混合物31は、集電材13の表面に薄く塗布される。塗布する手段は、ドクターナイフアリケータなどがある。塗布した混合物から溶剤を蒸発させ、乾燥させて、第1電極層181として集電材13に付着させて製造する。ここで、溶剤を蒸発させ、乾燥させる際、熱風加熱装置又は赤外線照射装置により集電材上の混合物31に熱風や赤外線を照射して行う。次に、第1電極層181の上に第2電極層182を同様にして形成する。なお、第2電極層を形成する場合、第1電極層の乾燥処理の前に行っても良い。

【0015】熱風加熱装置6は、例えば図4のように、

集電材13に塗布された電極層18からなる電極構造体をコンベア63により筐体62内に移動し、熱風吹出口61から電極層18に向けて熱風65を吹き付け、電極層18に含まれる溶剤を蒸発させる。熱風は、溶剤を筐体の出口64を通して外部へ移送される。

【0016】赤外線照射装置5は、例えば図5のように、集電材13に塗布された電極層18を筐体54内にコンベア58で移動し、赤外線発生器51で発生された赤外線52を照射する。筐体54と赤外線発生器51との間に赤外線を透過する赤外線透過隔壁53を配置する。また、赤外線透過隔壁53は、蒸発した気体の種類や濃度などによって赤外線発生器51に問題が生じない場合などでは、配置しない。電極層18から蒸発した溶剤19は、赤外線透過隔壁53により赤外線発生器51とは遮断されている。筐体54内に充満した溶剤19は、濃度が高くなると濃度平衡に到り、蒸発が制限されるので、ファン56により筐体54内から溶剤回収器55へ吸引され、回収される。その際、筐体54内の気圧が外気圧と釣り合うために外気57が筐体54内へ供給されるが、この外気57は、送風により溶剤19を蒸発させるためのものではなく、溶剤の濃度平衡を乱す程度でよく、流速は、筐体54の大きさにも依存するが、例えば0.5m/分以下で良い。なお、電極層18が集電材13の両面に塗布された場合、赤外線は、電極構造体1の両面から照射するとよい。

【0017】赤外線は、可視光に近い近赤外線から中赤外線更に電波に近い遠赤外線まで含むが、混合物を空気からの熱の伝搬で熱するのではなく、空気を殆ど介さずに遠隔的に混合物を熱することができれば、どの様な赤外線を使用してもよい。遠赤外線は、近赤外線よりも混合物の内部に透過する率が高いので、内部を熱することが出来る。

【0018】溶剤19を蒸発させ、混合物31を乾燥させる手段として赤外線を使用すると、混合物31が乾燥してできた電極層18が集電材11に良く付着し、しかも、電極層18の抵抗が低くなった。図6は、集電材12に被着した混合物の溶剤19を蒸発させた際の混合物31内の状態を強調して示したものである。

【0019】図6(A)の場合、溶剤の蒸発のメカニズムは以下のように考えられる。まず、熱風65を混合物表面に当てるごとに、混合物31の表面付近が熱風で急速に暖められ、表面付近の溶剤が活発に蒸発すると共に熱風65によって飛び去る。それにより、表面付近の溶剤が急激に蒸発し、それを補うように混合物内部や集電極付近の溶剤が表面付近に移動する。その際、溶剤に混合していたバインダーや粉状導電物質が溶剤と共に混合物31の表面付近へ運ばれる。その結果、混合物の集電材側のバインダーや粉状導電物質の濃度が薄くなる。

【0020】それに対して、本発明の図6(B)の場合、溶剤の蒸発のメカニズムは以下のように考えられ

る。まず、赤外線52を混合物表面に照射すると、赤外線52は、混合物内部まで透過し、混合物全体を熱する。それと共に、熱風を吹き付けないので、溶剤は、混合物の表面から徐々に蒸発する。そのため、バインダーや粉状導電物質14の濃度は、全体に均一となる。その結果、混合物31が乾燥して出来た電極層において、集電材付近のバインダー濃度が薄くならないため、電極層が集電材13に良好に付着する。また、集電材付近の粉状導電物質濃度も薄くならないため、電極層全体の抵抗(インピーダンス)が低くなる。このような赤外線を用いることの効果は、多層で全体の厚さが厚い場合に特に有効である。

#### 【0021】<ニ>集電材

集電材13は、電気を通しやすい物質であればよく、電気部品に応じて、形状や材料が選ばれ、一例としてアルミや銅などの導電物質を板状、箔又はメッシュ状に形成される。板状体や箔の集電材の場合、電気部品の構造に応じて片面又は両面が使用される。

【0022】集電材13に密着した電極層18は、集電材に押しつけて更に密着させると良い。密着するには、例えば、図12のような密着装置4で行う。圧力ローラ41の間に混合物を塗布した集電材からなる電極構造体1を挟み、バックアップローラ42に圧力装置43で圧力を付与して回転することにより、電極層を集電材に密着することができる。

#### 【0023】<ホ>電池

電池は、図1(A)又は図1(B)の多層電極構造体を正電極にし、図1(C)又は図1(D)の多層電極構造体を負電極にし、これらの間に電解物質を配置した構成となる。図1(B)の多層電極構造体を正電極とし、図1(D)の多層電極構造体を負電極とした電池の例を図

7に示す。図7(A)は電解物質が電解液16の場合であり、電極間にセパレータ15を配置する。図7(B)は電解物質が固体のイオン導電性ポリマー12の場合を示している。セパレータ15は、一対の多層電極構造体1を分離するために配置し、電解物質が固体などでも必要に応じて使用される。

#### 【0024】<ヘ>電気二重層キャパシター

電気二重層キャパシターは、図1(E)の多層電極構造体を1対の電極とし、又は図1(F)の多層電極構造体を1対の電極とし、これらの間に電解物質を配置した構成となる。図1(E)の多層電極構造体を用いた電気二重層キャパシターを図8(A)で示し、図1(F)の多層電極構造体を用いた電気二重層キャパシターを図8(B)で示す。図8(A)は電解物質が電解液16の場合であり、電極間にセパレータ15を配置する。図8(B)は電解物質が固体のイオン導電性ポリマー12の場合を示している。セパレータ15は、一対の多層電極構造体1を分離するために配置し、電解物質が固体などでも必要に応じて使用される。。

【0025】以下に、多層電極構造体の実施例を説明する。

#### 【0026】<イ>多層電極構造体の試料の製造

4種類の多層電極構造体の試料1~4について、熱風加熱と赤外線加熱の2種類の加熱方法で乾燥させ、それらの剥離強度とインピーダンスを測定した。各試料の多層の電極材料、粉状導電物質、バインダー、溶剤の材料及び割合は、表1に示す。試料の測定は、剥離強度とインピーダンスを測定した。その結果を、表2に示す。

#### 【0027】

#### 【表1】

試料	電極の物質組成(重量部)					
	電極層	電極材料	粉状導電物質 (カーボンブラック)	バインダー	電極厚さ	溶剤(重量部)
1	第1	(活性炭)18	2	0.8	75	NMP(30)
	第2	(活性炭)18	2	0.6	250	NMP(34)
2	第1	(活性炭)18	2	1.2	75	NMP(30)
	第2	(活性炭)18	2	0.8	250	NMP(34)
3	第1	(活性炭)20	1		50	NMP(30)
	第2	(活性炭)20		0.5	250	NMP(34)
4	第1	(LiCoO <sub>2</sub> )91	6	8	20	NMP(30)
	第2	(LiCoO <sub>2</sub> )91	6		3	60 NEK(20)+NMP(10)
比較例1	第1	(活性炭)18	2	0.8	330	NMP(34)
比較例2	第1	(LiCoO <sub>2</sub> )91	6		3	80 NEK(20)+NMP(10)

#### 【0028】

#### 【表2】

試料	赤外線加熱			熱風加熱	
	乾燥強度	剥離強度	インピーダンス	剥離強度	インピーダンス
1 30V, 1hr	a		0.1	b	0.5
2 30V, 1hr	a		0.15	b	0.7
3 30V, 1hr	a		0.7	b	6
4 30V, 1hr	a		0.9	b	2.3
比較例1 30V, 1hr	b		0.2	c	1.2
比較例2 30V, 1hr	b		2	c	6

【0029】熱風加熱装置は、熱風吹出口から混合物の表面に熱風を当てる。熱風は、80～200℃程度の温度で15～25m／分程度の流速に制御される。

【0030】赤外線照射装置は、遠赤外線セラミックパネルヒーターPH-100、i PH100C（坂口電熱株式会社製）を使用した。全ての試料の赤外線の乾燥条件は、30V、1時間であった。

【0031】試料1は、キャパシタ用電極であり、第1電極層は、電極材料としてフェノール由来活性炭（関西化学（株）製）に粉状導電物質としてカーボンブラックを添加し、混合器を用いて、乾式混合を行った。その後、バインダーとしてポリマーA1を添加し混合を行った。更に、溶剤としてNMP（Nメチルピロリドン）を加えて混合を行った。混合した後、ドクターナイフアブリケータにより集電体に塗布した。試料を赤外線又は熱風で乾燥させた。電極の厚さは7.5μであった。第2電

イオン導電性ポリマー原料（A1）

極層は、ポリマーA1の割合を少なく、希釈溶媒の割合を多くして、第1電極層の上にほぼ同様の方法で形成する。電極の厚さは250μであった。

【0032】試料2は、試料1とほぼ同様に製造し、試料2の第2電極層は、バインダーとしてポリマーA1に加えてテフロン（登録商標）を添加する。テフロンは、フィブリル化し易いポリマーである。

【0033】試料3は、キャパシタ用電極であり、試料1や試料2とほぼ同様に製造し、試料3の多層電極は、第1電極層と第2電極層のどちらも、カーボンブラックを添加しない。また、第1電極は、バインダーとしてポリマーA1を添加し、第2電極は、テフロンを添加する。なお、ポリマーA1は、イオン導電性ポリマー原料であり、表3に示す。

【0034】

【表3】

物質名	混合比（重量部）
三官能性（プロピレングリコール・エチレングリコール）ランダム共重合体 サンニックスFA-103 (PO/EO=2/8, Mw=3,282, 三洋化成工業株製)	8.36
二官能性ポリオールの1,4-ブタンジオール	0.34
エチレンシアノヒドリン	1.27
反応触媒NC-IM(三共エアプロダクツ(株)製)	0.03
合計	10

【0035】試料4は、電池の正電極用の電極構造体であり、第1電極層と第2電極層のどちらも、電極材料としてLiCoO<sub>2</sub>を、粉状導電物質としてカーボンブラックを使用する。第1電極は、バインダーとしてポリマーA1を添加し、第2電極は、PVDFを添加する。なお、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）は、フィブリル化し易いポリマーである。溶剤としては、第1電極層はNMP（Nメチルピロリドン）を、第2電極層はNMP（Nメチルピロリドン）とMEK（メチルエチルケト

ン）を使用する。

【0036】表1の比較例1は、試料2の第1電極層を省いて第2電極層を厚くして一層とした例であり、表1の比較例2は、試料4の第1電極層を省いて第2電極層を厚くして一層とした例である。比較例1の場合、表2に示されるように、試料2に比べ、赤外線加熱でも熱風加熱でも、剥離強度は小さく、また、インピーダンスは大きくなっている。比較例2の場合、表2に示されるよう、試料4に比べ、赤外線加熱でも熱風加熱でも、剥

離強度は小さく、また、インピーダンスは大きくなっている。このように、多層電極構造体では、単層より剥離強度もインピーダンスも優れた特性を得ることができる。

【0037】<ロ>多層電極構造体の試料の測定結果  
剥離強度の測定方法は、集電材の表面に作製された電極層にセロテープ（登録商標）を貼り付け、引き剥がすことにより、電極層がセロテープに付着して集電材から剥離する。この剥離量により剥離強度をランク付けすることができます。図9は、電極層がセロテープに付着した状態（写真から起こした図）を示している。図9（A）は電極層の上層部のほんの一部が薄く剥がれた状態を描いた図（黒い部分が電極層の剥がれた部分）であり、ランクaとする。図9（B）は電極層の中層部から薄く剥がれた状態を描いた図（黒い部分が電極層の剥がれた部分）であり、ランクbとする。図9（C）は電極層が集電材から完全に剥離した状態を描いた図（黒い部分が電極層の剥がれた部分）であり、ランクcとする。

【0038】インピーダンス測定法は、集電体の上に形成した電極を、直径2cm、厚さ5mmの銅板に挟み、上下より4.5kg/cm<sup>2</sup>の圧力を押さえ、交流10KHzの抵抗値をインピーダンスアナライザを使用して測定した。

【0039】同一の試料番号で赤外線加熱と熱風加熱の試料を対比すると、何れの試料においても、剥離強度は、赤外線照射が全てランクaであり、温風加熱が全てランクbであり、赤外線照射の方が1ランク上の剥離強度を有した。また、インピーダンスも、赤外線照射をした方がインピーダンスが小さく、特に、試料2は、赤外線の方が2桁値が小さいことを示している。

【0040】以下に、イオン導電性ポリマーで被着する電極材料について説明する。

【0041】<イ>イオン導電性ポリマーで被着し電極層

図1では、粉状電極活物質11がLiCoO<sub>2</sub>のように結合粒からなる粒子の形状を有し、イオン導電性ポリマー12で被着する過程を示している。被着するとは、イオン導電性ポリマー12と粉状電極活物質11全表面との間でイオンが十分に移動できるように接している状態であり、イオン導電性ポリマー12が粉状電極活物質11の表面に被着して、イオン導電性ポリマー12で覆うことである。粉状電極活物質11は粒子が細かいほど活性となるが、イオン導電性ポリマー12で被着することにより活性を抑え、安定にすることができる。被着したイオン導電性ポリマー12の層は厚いと、導電率が小さくなり、集電効率が悪くなるので薄く形成するとよい。なお、イオン導電性ポリマーで被着し電極構造体に関する発明は、本出願人が先に出願している発明（特願平11-262501号、特願平11-262502号）に記載されている。

【0042】なお、粉状電極活物質11や粉状導電物質14などの粉状とは、細かい粒状の物質を言う。又は、多数の物質が集合した状態を云う。場合によっては、細かい粒状の物質が多数集合した状態を言う。

【0043】<ロ>粉状電極活物質

粉状電極活物質は、イオンを挿入離脱可能な材料やπ共役導電性高分子材料などが使用できる。例えば、非水電解液電池の正電極として使用する電極活物質としては特に限定するものではないが、充電可能な電池の場合、リチウムイオンを挿入離脱可能なカルコゲン化合物若しくはリチウムを含む複合カルコゲン化合物を用いると良い。

【0044】上記カルコゲン化合物としては、FeS<sub>2</sub>、TiS<sub>2</sub>、MoS<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>、MnO<sub>2</sub>などが挙げられる。上記リチウムを含む複合カルコゲン化合物としては、Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>、Li<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>M<sub>1-y</sub>O<sub>2</sub>（但し、Mは、遷移金属若しくはAlから選ばれる少なくとも1種類以上の金属元素を表し、好ましくはCo、Mn、Ti、Cr、V、Alから選ばれる少なくとも1種類以上の金属元素を表し、0.05≤x≤1.10、0.5≤y≤1.0である。）で表せるリチウム複合酸化物、LiNiO<sub>2</sub>、LiMnO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>などが挙げられる。これらは、リチウム、コバルト、ニッケル、マンガンの酸化物、塩類、若しくは水酸化物を出発原料とし、これら出発原料を組成に応じて混合し、酸素雰囲気下600℃～1000℃の温度範囲で焼成することにより得られるものである。

【0045】また、非水電解液電池の負電極として使用する電極活物質としては特に限定するものではないが、リチウムイオンを挿入離脱可能な材料を用いればよく、リチウム金属、リチウム合金（リチウムとアルミニウム、鉛、インジウムなどの合金）、炭素質材料などを用いることができる。

【0046】また、π共役導電性高分子材料としては、ポリアセチレン類、ポリアニリン類、ポリピロール類、ポリチオフェン類、ポリ-*p*（パラ）-フェニレン類、ポリカルバゾール類、ポリアセン類、硫黄ポリマー類などが挙げられる。

【0047】特に、非水電解液1次電池においては、負電極にリチウム金属を用いると大きな電池容量を得ることができる。

【0048】また、非水電解液電池においては、負電極にリチウムを挿入離脱可能な炭素材料を用いると、優れたサイクル寿命を得ることができる。炭素材料としては、特に限定するものではないが、熱分解炭素類、コーキング類（ピッチコーク、ニードルコークス、石油コークスなど）、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂などを適当な温度で焼成して炭化したもの）、炭素繊維、活性炭などが挙げられる。

## 【0049】&lt;ハ&gt;粉状導電物質

粉状導電物質は、電極構造体の導電性を高めるものであり、特に限定するものではないが、金属粉末、炭素粉末などが用いられる。特に、炭素粉末においては、カーボンブラックなどの熱分解炭素、及びその黒鉛化品、人造及び天然の鱗片状黒鉛粉、炭素繊維とその黒鉛化品などが好適である。また、これらの炭素粉末の混合品も用いられる。

## 【0050】&lt;ニ&gt;イオン導電性ポリマー

イオン導電性ポリマーは、以下に挙げる少なくともリチウム塩を0.1M(モル/1)以上の濃度で溶解することができ、且つ、0.1M以上の濃度のリチウム塩を溶解したポリマーが室温で $10^{-8}$ S(ジーメンス)/cmの電気伝導性を示すポリマーである。なお、特に好ましくは、イオン導電性ポリマーは、少なくともリチウム塩を0.8M~1.5Mの濃度と溶解し、室温で $10^{-3}$ S/cm~ $10^{-5}$ S/cmの電気伝導性を示すものである。

【0051】リチウム塩とは、 $C_1O_4^-$ 、 $C_2F_3S$   
 $O_3^-$ 、 $B_2F_4^-$ 、 $P_2F_6^-$ 、 $A_2F_6^-$ 、 $S_2F_6^-$ 、 $C_2F_3C$   
 $O_2^-$ 、 $(C_2F_3S_2O_2)_2N^-$ などをアニオンとするリチウム塩のいずれか1種以上を使用する。

【0052】イオン導電性ポリマー原料は、外部からエネルギーを付与して重合、架橋などによりイオン導電性ポリマーとなるものであり、また、その原料自体がポリマーのものもある。エネルギーとは、熱、紫外線、光、電子線などである。

【0053】以下、電極材料をイオン導電性ポリマーで被着する方法を説明する。

## 【0.054】&lt;イ&gt;電極構造体の製造方法

電極材料をイオン導電性ポリマーで被着する方法は、図10のようにイオン導電性ポリマーと粉状電極活物質とを相互に押圧摺動する。この際、イオン導電性ポリマーを微量にして、粉状電極活物質の粒子の表面をイオン導電性ポリマーで被着し、空隙ができず、粉状物質の相互の間隙を小さくするようにする。

## 【0055】&lt;ロ&gt;押圧摺動

押圧摺動とは、イオン導電性ポリマー12と粉状物質11の混合物10を相互に押しつけながら摺動する(ずらせる)動作である。混合物に外力を与え、混合物を相互に密着させ、粒子が回動し、これらが繰り返されて、押圧摺動物が得られる。

## 【0056】&lt;ハ&gt;押圧摺動混練装置

押圧摺動混練装置は、例えば図11に示す。イオン導電性ポリマー12と粉状物質11の混合物10、又はその混合物と溶剤などを入れた混合物10を容器21に入れ、主ブレード22を回転する。容器21の底211と主ブレード22の底面とは間隙を有し、主ブレード22を回転することにより、混合物10の一部は、容器の底211と主ブレード22の間に入り、押圧摺動され、練

り混ぜられる。これを繰り返してイオン導電性ポリマー12を粉状物質11に被着させる。押圧摺動混練装置2は、ディスペラーブレード23を容器21内に備え、ディスペラーブレード23を高速回転して、押圧摺動された混合物10を分散する。

## 【0057】&lt;ニ&gt;容器

容器21は、混合物10を押圧摺動して、攪拌するための混合物10を入れるものである。容器21の底面は、一部が低い底部2111を有し、底部2111から周辺部に従って高くなる傾斜を有している。例えば、中央部が低く、周辺に従って上昇する勾配を有している。例えば摺鉢状の底211を形成し、その底部2111の角度は、例えば120度とする。容器の底211は、耐摩耗性を持ち、例えば、SUSを用い、タンクステンやカーバイドで溶射して形成される。なお、底面にこのような底部211を複数個形成しても良い。

## 【0058】&lt;ホ&gt;主ブレード

主ブレード22は、容器21の底面に対して共働して、混合物を押圧摺動し、攪拌するものである。主ブレード22は、例えば図11(B)のように、容器21の底部2111に対応した位置に軸が取り付けられ、底部2111から容器の底に沿って上向きに曲げられる。主ブレード22の刃の本数は、図11(B)のように、中央部から2枚取り付けられたものでも、それより多く、10枚以上のものでもよく、混合物の量や種類に応じて決められる。

【0059】主ブレードの主軸221を駆動するモーター222の回転数は、押圧摺動に際しては、低速であり、例えば120RPM以下とする。

【0060】容器21の底面と主ブレード22の底面の間隙は混合物の押圧摺動が行える程度に狭くしてあり、その間隙は、例えば1.5mm以下とする。この間隙距離は、押圧摺動混練装置2の容量や主ブレードの形状などに依存する。

【0061】主ブレード22の進行方向(押圧摺動方向)の面は、容器21の底面に対する押圧角θが鋭角を成すように形成される。例えば図11(C)のように、主ブレード22の断面が逆台形の場合、押圧角は3度~70度とする。また、主ブレード22の断面は、図11(D)のように、円形、丸いコーナ形状などでも良い。主ブレードの材質は、耐摩耗性を有し、例えば、SUSを用い、タンクステンやカーバイドで溶射して形成される。

【0062】主ブレード22の進行方向(押圧摺動方向)と反対の方向の面は、底面に対してほぼ直交し、又は鈍角に形成する。これにより、主軸221を逆回転すると、混合物10を主軸221の周りに集めることができる。

【0063】なお、底面に複数の底部2111が有れば、主ブレード22の中心部もその個数に対応した底部

の位置に配置される。

**【0064】<ヘ>ディスパープレード**

ディスパープレード23は、主ブレード22で押圧摺動された混合物10を分散するものである。ディスパープレード23は、混合物10を分散できる位置に配置され、1000～4000回／分のように高速で回転する。高速で回転することにより、粉状物質11の粒子の表面に被着したイオン導電性ポリマー12やその原料を粉状物質全体に均一に分散する。

**【0065】**

**【発明の効果】**本発明は、次のような効果を得ることができる。

<イ>集電材への付着性のよい多層電極構造体を得ることができる。

<ロ>また、抵抗が低い多層電極構造体を得ることができる。

<ハ>また、付着性がよく、抵抗が低い多層電極層の電池や電気二重層キャパシターを得ることができる。

**【図面の簡単な説明】**

【図1】各種の多層電極構造体の構造を示す図

【図2】他の多層電極構造体の構造を示す図

【図3】電極構造体の作製の概要図

【図4】熱風加熱装置の概要図

【図5】赤外線照射装置の概要図

【図6】熱風と赤外線による混合物の乾燥の説明図

【図7】電池の構造を示す図

【図8】電気二重層キャパシターの構造を示す図

【図9】剥離強度のレベルを示す図

【図10】イオン導電性ポリマーを被着する説明図

【図11】押圧摺動混練装置の説明図

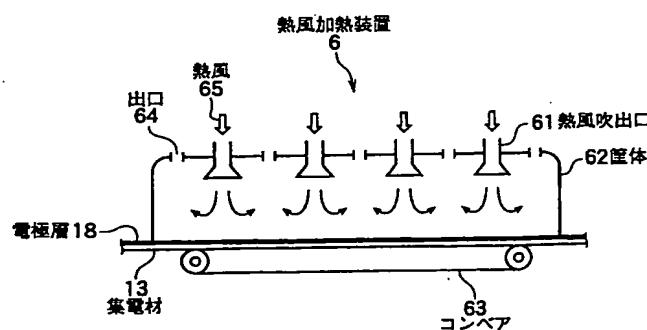
【図12】密着装置の説明図

**【符号の説明】**

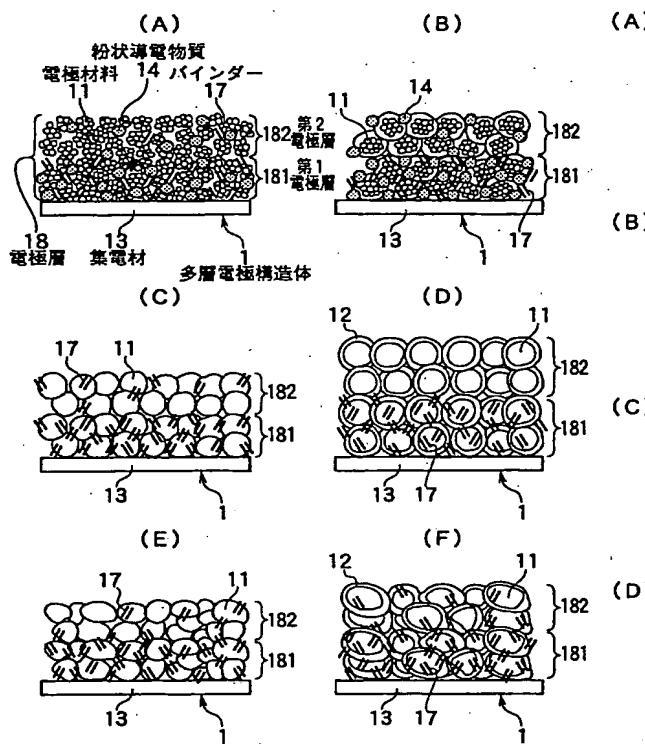
1・・・電極構造体

- 11・・電極材料
- 12・・イオン導電性ポリマー
- 13・・集電材
- 14・・粉状導電物質
- 15・・セパレータ
- 16・・電解液
- 17・・バインダー
- 18・・電極層
- 181・第1電極層
- 182・第2電極層
- 19・・溶剤
- 2・・押圧摺動混練装置
- 21・・容器
- 22・・主ブレード
- 23・・ディスパープレード
- 3・・混合器
- 31・・混合物
- 4・・密着装置
- 5・・赤外線照射装置
- 51・・赤外線発生器
- 52・・赤外線
- 53・・赤外線透過隔壁
- 54・・筐体
- 55・・溶剤回収器
- 56・・ファン
- 57・・外気
- 58・・コンベア
- 6・・熱風加熱装置
- 61・熱風吹出口
- 62・筐体
- 63・コンベア
- 64・出口
- 65・熱風

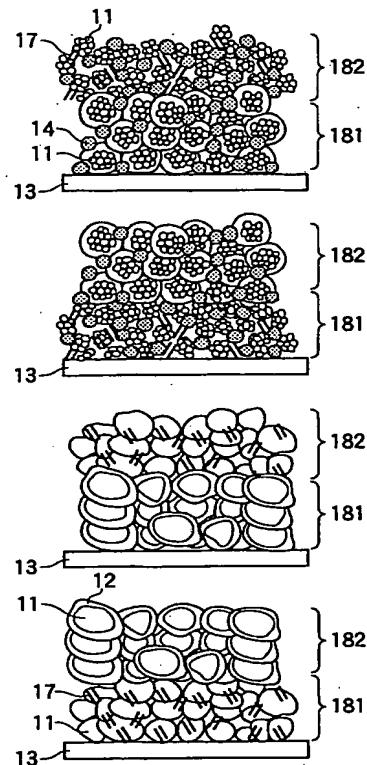
【図4】



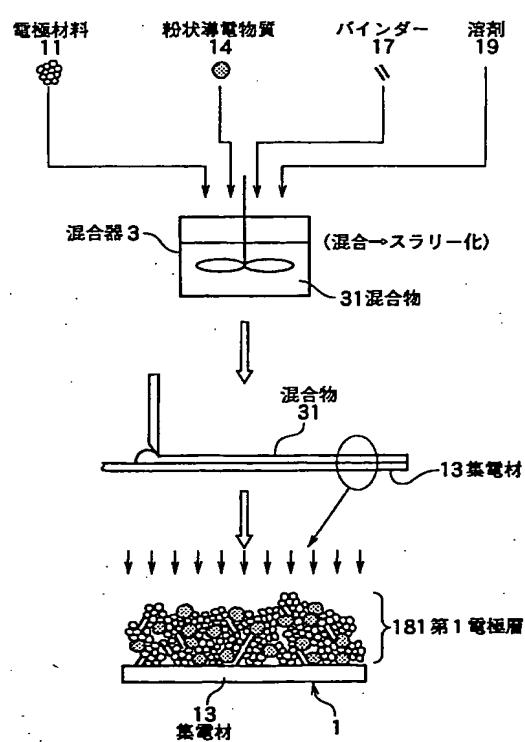
【図1】



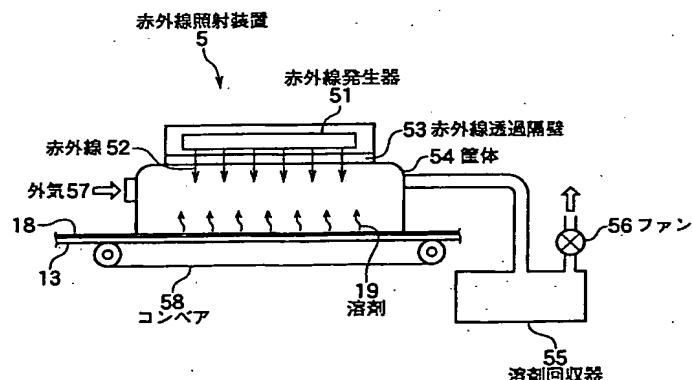
【図2】



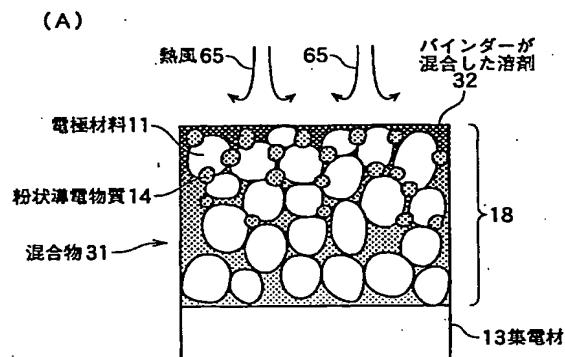
【図3】



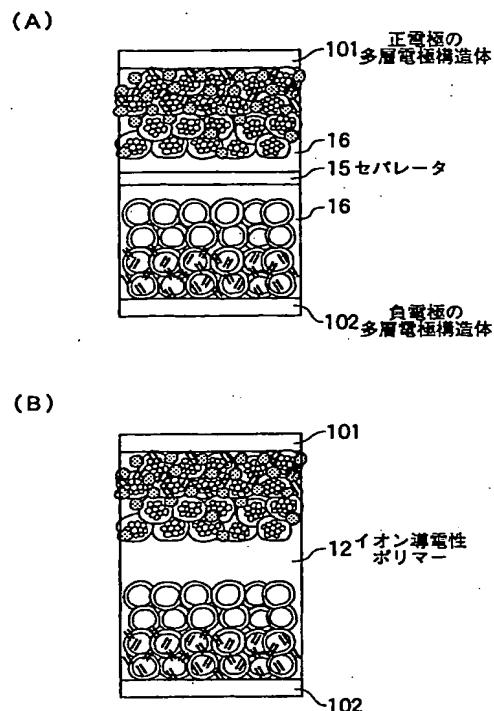
【図5】



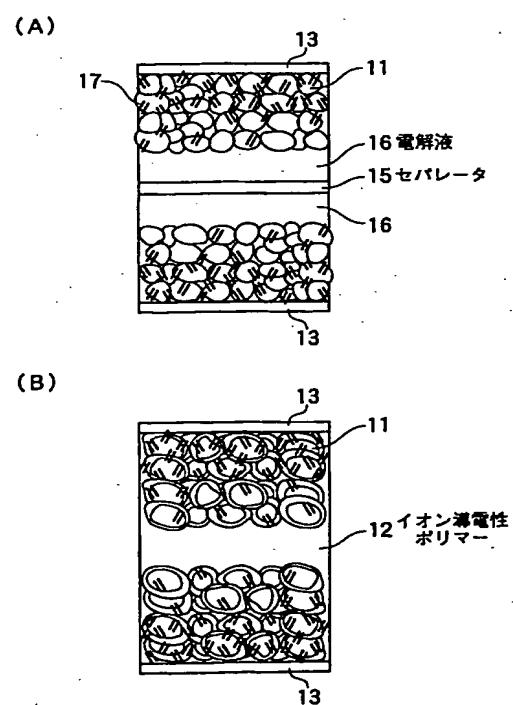
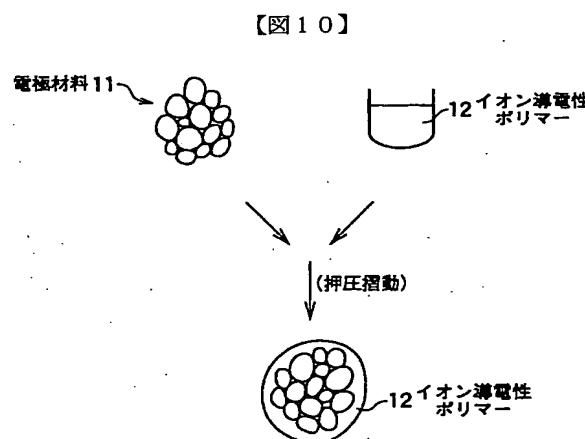
【図6】



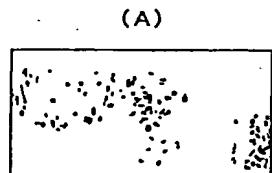
【図7】



【図8】



【図9】



(B)

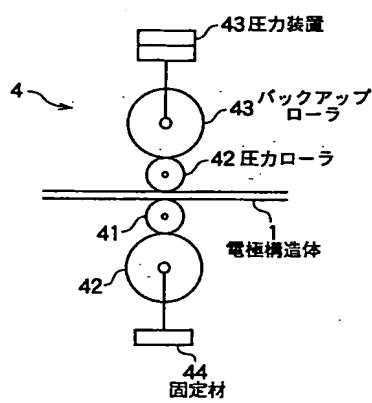
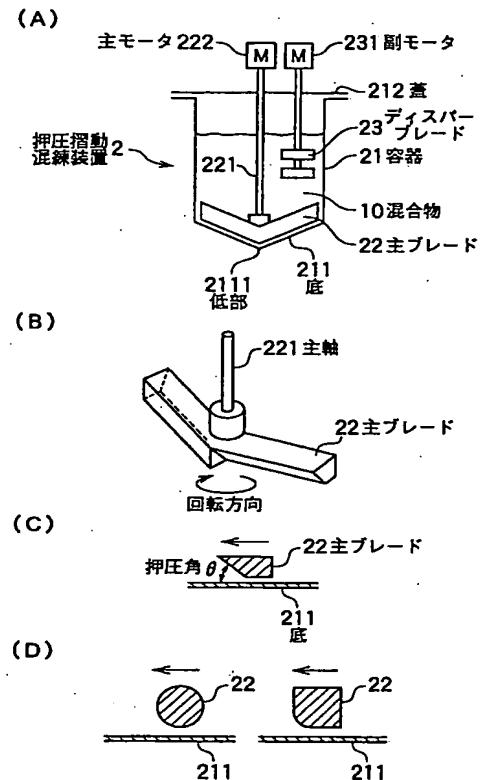


(C)



【図12】

【図11】



フロントページの続き

(51) Int.C1.<sup>7</sup>  
// H O 1 M 6/16

識別記号

F I  
H O 1 G 9/00

テーマコード(参考)

3 0 1 A

(72) 発明者 清水達夫  
東京都千代田区紀尾井町 4-13 シーアイ  
テクノセールス株式会社内